

(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2018-534299

(P2018-534299A)

(43) 公表日 平成30年11月22日(2018.11.22)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|-----------------------------|----------------|-------------|
| C07C 5/333 (2006.01) | C07C 5/333 | 4G169 |
| C07C 13/15 (2006.01) | C07C 13/15 | 4H006 |
| B01J 29/44 (2006.01) | B01J 29/44 M | 4H039 |
| C07B 61/00 (2006.01) | C07B 61/00 300 | |

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 35 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2018-522786 (P2018-522786) | (71) 出願人 | 509004675 エクソンモービル ケミカル パテンツ インコーポレイテッド アメリカ合衆国 テキサス州 77520 -2101 ベイタウン ベイウエイ ド ライヴ 5200 |
| (86) (22) 出願日 | 平成28年10月7日 (2016.10.7) | (74) 代理人 | 100094569 弁理士 田中 伸一郎 |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成30年5月2日 (2018.5.2) | (74) 代理人 | 100088694 弁理士 弟子丸 健 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2016/056022 | (74) 代理人 | 100103610 弁理士 ▲吉▼田 和彦 |
| (87) 国際公開番号 | W02017/078896 | (74) 代理人 | 100084663 弁理士 箱田 篤 |
| (87) 国際公開日 | 平成29年5月11日 (2017.5.11) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 62/250,675 | | |
| (32) 優先日 | 平成27年11月4日 (2015.11.4) | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 16153720.4 | | |
| (32) 優先日 | 平成28年2月2日 (2016.2.2) | | |
| (33) 優先権主張国 | 欧州特許庁 (EP) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非環状C₅化合物を環状C₅化合物に転化する方法およびそれに使用する触媒組成物

(57) 【要約】

非環状C₅供給材料を、例えばシクロペンタジエンなどの環状C₅化合物を含む生成物に転化する方法、およびそのような方法に使用される触媒組成物が開示される。方法は、非環状C₅転化条件下、触媒組成物の存在下で前記供給材料および任意で水素を接触させて前記生成物を形成するステップを含む。触媒組成物は、1族アルカリ金属および/または2族アルカリ土類金属と組み合わせ、3~12の範囲の拘束指数を有する微孔質結晶性アルミノシリケート、10族金属および任意で11族金属を含む。

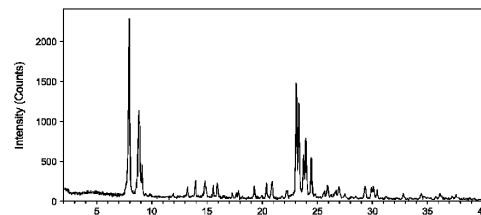


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非環状 C₅ 供給材料を、環状 C₅ 化合物を含む生成物に転化する方法であって、非環状 C₅ 転化条件下、触媒組成物の存在下で前記供給材料および任意で水素を接触させて前記生成物を形成するステップを含み、前記触媒組成物は、1 族アルカリ金属および / または 2 族アルカリ土類金属と組み合わせて、微孔質結晶性アルミノシリケート、10 族金属、および任意で 11 族金属を含む、方法。

【請求項 2】

非環状 C₅ 供給材料を、環状 C₅ 化合物を含む生成物に転化する方法であって、非環状 C₅ 転化条件下、触媒組成物の存在下で前記供給材料および任意で水素を接触させて前記生成物を形成するステップを含み、前記触媒組成物は、

(a) 1 族アルカリ金属および / または 2 族アルカリ土類金属ならびに 3 ~ 12 の範囲の拘束指数を含む微孔質結晶性アルミノシリケートを用意するステップ；

(b) 不活性ガスを含む雰囲気中、450 以上の第 1 の温度に 1 つまたは複数の段階で前記微孔質結晶性アルミノシリケートを加熱するステップ；

(c) 前記雰囲気中の酸素濃度が最大 20 % になるまで前記雰囲気に酸素を加え、次いで、前記微孔質結晶性アルミノシリケートを冷却するステップ；ならびに

(d) ステップ (c) の前記冷却された微孔質結晶性アルミノシリケートを、10 族金属の供給源、任意で 11 族金属の供給源と接触させて前記触媒組成物を形成するステップであって、それによって前記触媒組成物に前記 10 族金属および / または任意の前記 11 族金属を堆積させるステップ

を含む方法によって製造される、方法。

【請求項 3】

前記触媒組成物が、触媒組成物の質量に対して 0.005 質量 % ~ 10 質量 % の範囲の 10 族金属含有率を有する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記 10 族金属が、白金であり、前記 11 族金属が銅または銀である、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記 10 族金属が、白金であり、白金の前記供給源は、硝酸白金、塩化白金酸、二塩化白金、白金アミン化合物、テトラアミン白金水酸化物、およびそれらの 2 種以上の混合物からなる群から選択され、ならびに / または、前記任意の 11 族金属が銅であり、銅の前記供給源は、硝酸銅、亜硝酸銅、酢酸銅、水酸化銅、銅アセチルアセトネート、炭酸銅、乳酸銅、硫酸銅、リン酸銅、塩化銅、およびそれらの 2 種以上の混合物からなる群から選択され、ならびに / または、前記 11 族金属が銀であり、および / もしくは銀の前記供給源は、硝酸銀、亜硝酸銀、酢酸銀、水酸化銀、銀アセチルアセトネート、炭酸銀、乳酸銀、硫酸銀、リン酸銀、およびそれらの 2 種以上の混合物からなる群から選択される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 6】

前記 1 族アルカリ金属および / または前記 2 族アルカリ土類金属が、酸化物として存在する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記 1 族アルカリ金属が、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、およびそれらの 2 種以上の混合物からなる群から選択され、ならびに / または、前記 2 族アルカリ土類金属が、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、およびそれらの 2 種以上の混合物からなる群から選択される、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記微孔質結晶性アルミノシリケートが、3 ~ 12 の範囲の拘束指数を有する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 9】

前記微孔質結晶性アルミノシリケートが、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、ZSM-50、ZSM-57、ZSM-58、MCM-22ファミリー物質、およびそれらの2種以上の混合物からなる群から選択される、請求項1から8までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 10】

前記微孔質結晶性アルミノシリケートが、25を超える $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有する、請求項1から9までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 11】

前記触媒組成物が、25未満のアルファ値(10族金属の添加前、および/または任意の11族金属の添加前に測定して)を有する、請求項1から10までのいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項 12】

前記1族アルカリ金属のAlに対するモル比が、少なくとも1であり、および/または、前記2族アルカリ土類金属のAlに対するモル比が、少なくとも1である、請求項1から11までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 13】

前記触媒組成物が、等モルの H_2 を伴うn-ペンタン供給材料、550 ~ 600 の範囲の温度、反応器入口で3psia ~ 30psia(21 ~ 207kPa-a)の間のn-ペンタン分圧、および5時間⁻¹ ~ 20時間⁻¹の間のn-ペンタン毎時質量空間速度を含む非環状 C_5 転化条件下で、前記非環状 C_5 供給材料の少なくとも70%の転化をもたらす、請求項1から12までのいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項 14】

前記触媒組成物が、等モルの H_2 を伴うn-ペンタン供給材料、550 ~ 600 の範囲の温度、反応器入口で3psia ~ 30psia(21 ~ 207kPa-a)の間のn-ペンタン分圧、および5時間⁻¹ ~ 20時間⁻¹の間のn-ペンタン毎時質量空間速度を含む非環状 C_5 転化条件下で、少なくとも30%の、環状 C_5 化合物に対する炭素選択性をもたらす、請求項1から13までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 15】

前記非環状 C_5 供給材料が、ペンタン、ペンテン、ペンタジエン、およびそれらの2種以上の混合物を含む、請求項1から14までのいずれか1項に記載の方法。

30

【請求項 16】

前記環状 C_5 化合物が、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、およびそれらの2種以上の混合物を含む、請求項1から15までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 17】

前記非環状 C_5 供給材料が、少なくとも75質量%のn-ペンタンを含む、請求項1から16までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 18】

前記環状 C_5 化合物が、少なくとも20質量%のシクロペンタジエンを含む、請求項1から17までのいずれか1項に記載の方法。

40

【請求項 19】

前記非環状 C_5 転化条件が、少なくとも450 ~ 650 の温度を含み、前記任意の水素共供給原料の非環状 C_5 供給材料に対するモル比が、0.01 ~ 3の範囲にあり、前記非環状 C_5 供給材料が、反応器入口で3psia ~ 100psia(21 ~ 689kPa-a)の範囲の分圧を有し、前記非環状 C_5 供給材料が、1時間⁻¹ ~ 50時間⁻¹の範囲の毎時質量空間速度を有する、請求項1から18までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 20】

非環状 C_5 供給材料および任意で水素を、シクロペンタジエンを含む環状 C_5 化合物を含む生成物に転化するための触媒組成物であって、前記触媒組成物は、微孔質結晶性アルミ

50

ノシリケート、触媒組成物の質量に対して少なくとも0.005質量%の白金、および任意で、銅もしくは銀、1族アルカリ金属、および/または2族アルカリ土類金属を含み、前記微孔質結晶性アルミノシリケートは、50~1000の範囲の SiO_2/Al_2O_3 モル比を有し、かつZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、ZSM-50、ZSM-57、ZSM-58、MCM-22ファミリー物質、およびそれらの2種以上の混合物からなる群から選択され、前記1族アルカリ金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、およびそれらの2種以上の混合物からなる群から選択され、前記2族アルカリ土類金属は、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、およびそれらの2種以上の混合物からなる群から選択される、触媒組成物。

10

【請求項21】

前記1族アルカリ金属および/または前記2族アルカリ土類金属が、酸化物として存在する、請求項20に記載の触媒組成物。

【請求項22】

1を超え25未満の範囲のアルファ値(10族金属の添加前、および/または任意の1族金属の添加前に測定して)を有する、請求項20または請求項21に記載の触媒組成物。

【請求項23】

前記1族アルカリ金属のAlに対するモル比が、少なくとも0.5であるか、または前記2族アルカリ土類金属のAlに対するモル比が、少なくとも0.5である、請求項20から22までのいずれか1項に記載の触媒組成物。

20

【請求項24】

等モルの H_2 を伴うn-ペンタン供給材料、550~600の範囲の温度、反応器入口で3psia~30psia(21~207kPa-a)の間のn-ペンタン分圧、および5時間⁻¹~20時間⁻¹の間のn-ペンタン毎時質量空間速度を含む非環状 C_5 転化条件下で、前記触媒組成物が、前記非環状 C_5 供給材料の前記生成物への少なくとも70%の転化率をもたらす、請求項20から23までのいずれか1項に記載の触媒組成物。

【請求項25】

等モルの H_2 を伴うn-ペンタン供給材料、550~600の範囲の温度、反応器入口で3psia~30psia(21~207kPa-a)の間のn-ペンタン分圧、および5時間⁻¹~20時間⁻¹の間のn-ペンタン毎時質量空間速度を含む非環状 C_5 転化条件下で、前記触媒組成物が、少なくとも30%の、環状 C_5 化合物に対する炭素選択性をもたらす、請求項20から24までのいずれか1項に記載の触媒組成物。

30

【請求項26】

請求項1から19までのいずれか1項に記載の方法によって製造された生成物に由来する、物品。

【請求項27】

生成物と二重結合を含有する基質との、ディールス-アルダー反応に由来する物質に由来する、請求項26に記載の物品。

【請求項28】

前記生成物が、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロペンテン、シクロペンタン、ペンテン、ペンタジエン、ノルボルネン、テトラシクロドデセン(tetracyclododecene)、置換ノルボルネン、シクロペンタジエンのディールス-アルダー反応誘導体、環状オレフィンコポリマー、環状オレフィンポリマー、ポリシクロペンテン、不飽和ポリエステル樹脂、炭化水素樹脂粘着付与剤、調合されたエポキシ樹脂、ポリジシクロペンタジエン、ノルボルネンもしくは置換ノルボルネンもしくはジシクロペンタジエンのメタセシスポリマー、またはそのいずれかの組み合わせ、風力タービンブレード、ガラスまたは炭素繊維を含有する複合材、調合された接着剤、エチリデンノルボルネン、EPDMゴム、アルコール、可塑剤、発泡剤、溶媒、オクタン強化剤、ガソリン、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項26に記載の物品。

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本発明は、2015年11月4日に出願された米国特許出願第62/250,675号、および2016年2月2日に出願された欧州出願第16153720.4号の優先権および利益を主張する。

本発明は、非環状C₅供給材料を、例えばシクロペンタジエンなどの環状C₅化合物を含む生成物に転化する方法、およびそのような方法に使用される触媒組成物に関する。

【背景技術】

10

【0002】

シクロペンタジエン(CPD)およびその二量体、ジシクロペンタジエン(DCPD)は、例えばポリマー材料、ポリエステル樹脂、合成ゴム、溶媒、燃料、燃料添加剤などの、化学工業の全体にわたって広範囲の製品に使用される、非常に望まれる原材料である。さらに、シクロペンタンおよびシクロペンテンは溶媒として有用であり、シクロペンテンは、ポリマーを製造するモノマーおよび他の高価な化学品用の出発材料として使用されてもよい。

シクロペンタジエン(CPD)は、現在のところ、液体で供給される水蒸気分解の重要でない副生成物である(例えば、ナフサおよびより重質の供給原料)。既存および新規の水蒸気分解設備が軽質供給原料に移るにつれて、CPDの需要が増しているにもかかわらず、CPDの生産は減少している。供給の制約による高コスト化は、ポリマーにおいてCPDの潜在的な末端製品の使用に影響する。束縛されない割合で、また好ましくは水蒸気分解からの回収より低いコストで、追加のCPDを製造することができるなら、より多くのCPDベースポリマー製品および他の高価値製品を製造することができよう。

20

【0003】

CPDは、軽質(C₄)副生成物の生成を最小限にしながら、CPDを製造するための触媒系を使用して豊富なC₅供給材料から主要な生成物として製造されてもよい。水素含量の低い供給材料(例えば、環状物、アルケン、ジアルケン)は、反応吸熱が低減し転化での熱力学的制約が改善されるので好ましいにもかかわらず、非飽和の供給材料は、飽和のものより高価である。反応化学的性質と、分枝C₅より直鎖状C₅が低価値である(オクタン価の差による)こととの両方によって、直鎖状C₅骨格構造は分枝C₅骨格構造より好ましい。従来なかったガスおよびシェール油から、その上また厳しい燃料規制によって自動車燃料の使用が低減したことから、豊富なC₅が入手可能になっている。C₅供給材料はまたバイオ供給原料に由来する場合もある。

30

脱水素技術は、現在のところ、環状モノオレフィンまたは環状ジオレフィンではなく、C₃およびC₄アルカンからモノオレフィンおよびジオレフィンを製造するために使用されている。典型的な方法では、活性触媒としてアルミナ担持のPt/Snを使用する。別の有用な方法はクロミア/アルミナを使用する。B.V.Vora, "Development of Dehydrogenation Catalysts and Processes," Topics in Catalysis, vol.55, pp.1297-1308, 2012; およびJ.C.Bricker, "Advanced Catalytic Dehydrogenation Technologies for Production of Olefins," Topics in Catalysis, vol.55, pp.1309-1314, 2012を参照のこと。

40

【0004】

なお別の一般的な方法では、プロパンを脱水素化するためにアルミン酸Zn担持またはアルミン酸Ca担持のPt/Snを使用する。この方法はアルカンをうまく脱水素化するが、CPDの製造に重要な環化を行わない。Pt-Sn/アルミナおよびPt-Sn/アルミン酸塩触媒は、n-ペンタンの中程度の転化率を示すが、しかしこのような触媒は環状C₅生成物に対して選択性および収率が不十分である。

KX型アルミナ触媒(白金/塩素化アルミナ)は、低オクタン価ナフサをベンゼンおよびトルエンなどの芳香族に改質するために使用される。US3,953,368(Sinfelt), "Polymetallic Cluster Compositions Useful as Hydrocarbon Conversion

50

Catalysts.”を参照のこと。これらの触媒は、 C_6 および高級アルカンを脱水素化、環化して C_6 芳香環を形成するのに有効であるが、非環状 C_5 を環状 C_5 に転化するにはそれほど有効でない。K X型アルミナ触媒では、環状 C_5 の低い収率を示し、流動時間の最初の2時間以内の失活を示す。 C_6 および C_7 アルカンの環化は芳香環の形成によって助けられるが、 C_5 環化は起こらない。この効果は、一部には、環状 C_6 ベンゼンおよび環状 C_7 トルエンと比較して、環状 C_5 CPDへのはるかに大きい生成熱が原因となっている可能性がある。このことは、アルミナ担持のPt/IrおよびPt/Snによっても示されている。これらのアルミナ触媒は C_{6+} 種の脱水素化および環化の両方を行って C_6 芳香環を形成するが、種々の触媒が非環状 C_5 を環状 C_5 に転化するために必要である。

【0005】

Gaを含有するZSM-5触媒は、軽質パラフィンから芳香族を製造する方法に使用される。Kanazirevらによる検討は、n-ペンタンが $Ga_2O_3/HZSM-5$ 上で容易に転化されることを示した。Kanazirev et al., "Conversion of C_8 aromatics and n-pentane over $Ga_2O_3/H-ZSM-5$ mechanically mixed catalysts," Catalysis Letters, vol. 9, pp. 35-42, 1991を参照のこと。報告によると、 440 および 1.8 時間 $^{-1}WHSV$ で6質量%以上の芳香族が生成したが、環状 C_5 の生成はなかった。Mo/ZSM-5触媒も、パラフィン、特にメタンを脱水素化および/または環化することが示された。Y. Xu, S. Liu, X. Guo, L. Wang, and M. Xie, "Methane activation without using oxidants over Mo/HZSM-5 zeolite catalysts," Catalysis Letters, vol. 30, pp. 135-149, 1994。Mo/ZSM-5を使用してn-ペンタンの高い転化率が示されたが、環状 C_5 の生成はなく、クラッキング生成物が高収率で得られたことが実証された。これは、ZSM-5ベース触媒はパラフィンを C_6 環に転化することができるが、必ずしも C_5 環は生成しないことを示す。

【0006】

US5,254,787 (Desseau)は、パラフィンの脱水素化で使用されるNU-87触媒を紹介した。この触媒は、 C_{2-5} および C_{6+} を脱水素化してそれらの不飽和類似体を生成することが示された。 C_{2-5} アルカンと C_{6+} アルカンとの間の相違はこの特許において明白になった。 C_{2-5} アルカンの脱水素化は、直鎖状または分枝モノオレフィンまたはジオレフィンを生成するが、 C_{6+} アルカンの脱水素化は芳香族を得る。US5,192,728 (Desseau)は同様の化学現象を含んでいるが、しかしズを含有する結晶質微孔性物質を用いている。NU-87触媒と同様に、 C_5 脱水素化は直鎖状または分枝、モノオレフィンまたはジオレフィンを生成し、CPDは生成しないとのみ示されている。

【0007】

US5,284,986 (Desseau)は、n-ペンタンからシクロペンタンおよびシクロペンテンを製造する2段階の方法を紹介した。実行された一例では、第1の段階は、n-ペンタンから、パラフィン、モノオレフィンおよびジオレフィンならびにナフテンのミックスへのPt/Sn-ZSM-5触媒上での脱水素化および脱水素環化を含んでいた。次いで、この混合物はPd/Sn-ZSM-5触媒からなる第2の段階の反応器に導入され、そこで、ジエン、特にCPDがオレフィンおよび飽和物に転化された。シクロペンテンは、この方法においては望まれる生成物だが、CPDは望ましくない副生成物であった。下記に論じるように、比較例はPt/Sn-ZSM-5触媒で温度を変えて実行された。

【0008】

US2,438,398、US2,438,399、US2,438,400、US2,438,401、US2,438,402、US2,438,403、およびUS2,438,404 (Kennedy)は、様々な触媒上での1,3-ペンタジエンからのCPDの製造を開示している。この方法は、運転圧力が低く、一回通過転化率が低く、選択性が低いので望ましくない。加えて、1,3-ペンタジエンはn-ペンタンと異なり、容易に入手可能な供給材料ではない。また、Kennedy et al., "Formation of Cyclopenta

10

20

30

40

50

diene from 1,3-Pentadiene," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 42, pp. 547-552, 1950.も参照のこと。

【0009】

F e l ' d b l y u mらは "Cyclization and dehydrocyclization of C₅ hydrocarbons over platinum nanocatalysts and in the presence of hydrogen sulfide," *Doklady Chemistry*, vol. 424, pp. 27-30, 2009の中で、1,3-ペンタジエン、n-ペンテンおよびn-ペンタンからのCPDの製造を報告した。CPDの収率は、600、2% Pt/SiO₂で1,3-ペンタジエン、n-ペンテンおよびn-ペンタンの転化に対してそれぞれ53%、35%および21%もの高さであった。CPDは初期には生成が観察されたが、反応の最初の数分以内に劇的な触媒失活が観察された。Pt含有シリカで行われた実験では、Pt-Sn/SiO₂上でn-ペンタンの中程度の転化を示すが、環状C₅生成物については、選択性が不十分で収率が悪かった。1,3-ペンタジエン環化促進剤としてのH₂Sの使用が、以下のようにF e l ' d b l y u mによって、ならびにMarcinkowski、"Isomerization and Dehydrogenation of 1,3-Pentadiene," M. S., University of Central Florida, 1977.の中で提示された。M a r c i n k o w s k iは、700でH₂Sを用いて1,3-ペンタジエンの80%の転化率と、CPDに対して80%の選択性を示した。高温で、供給材料に制約があり、生成物が含有する硫黄を後で洗浄する必要がありそうであるので、この方法は望ましくなくなる。

10

【0010】

L o p e zらは、"n-Pentane Hydroisomerization on Pt Containing HZSM-5, HBEA and SAPO-11," *Catalysis Letters*, vol. 122, pp. 267-273, 2008で、H-ZSM-5を含むPt含有ゼオライトでのn-ペンタンの反応を検討した。中位の温度(250~400)で、彼らは、Pt-ゼオライトでのn-ペンタンの効果的な水素化異性化を報告したが、シクロペンテン形成の考察はなかった。上で論じたように、分枝C₅が環状C₅を直鎖状C₅ほど効率的に生成しないので、この有害な化学現象を回避することは望ましい。

20

Liらは、"Catalytic dehydroisomerization of n-alkanes to isoalkenes," *Journal of Catalysis*, vol. 255, pp. 134-137, 2008で、また、AlがFeで異種同形で置換されたPt含有ゼオライトでのn-ペンタン脱水素化を調査した。これらのPt/[Fe]ZSM-5触媒はn-ペンタンを効果的に脱水素化し異性化するが、しかし、使用される反応条件下では、環状C₅は生成されず、望ましくない骨格異性化が生じた。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

当分野のこの状態を考慮して、非環状C₅供給材料を非芳香族環状C₅炭化水素、特にCPDに好ましくは実用的な率および条件で転化する方法に対する必要性が残されている。さらに、豊富なC₅供給原料から高い収率でシクロペンタジエンを生じ、C₄クラッキング生成物の生産過剰がなく、かつ触媒老化特性が受容できる、シクロペンタジエンの製造の目標とされる触媒プロセスに対する必要性がある。本発明はこれらの必要性を満たすものである。

【課題を解決するための手段】

40

【0012】

第1の態様において、本発明は、非環状C₅供給材料を、環状C₅化合物を含む生成物に転化する方法に関する。この方法は、非環状C₅転化条件下、本発明の触媒組成物の存在下で前記供給材料および任意で水素を接触させて前記生成物を形成するステップを含む。

第2の態様において、本発明は非環状C₅転化プロセスで使用される触媒組成物に関する。この触媒組成物は、1族アルカリ金属および/または2族アルカリ土類金属と組み合わせ、10族金属、任意で11族金属を含む、微孔質結晶性アルミノシリケートを含む。微孔質結晶性アルミノシリケートは、約3~約12の範囲の拘束指数を有し、好ましくはZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、ZSM-50、ZSM-57、ZSM-58、MCM-22ファミリ

50

一物質およびそれらの2種以上の混合物からなる群から選択される。10族金属には白金が好ましく、より好ましくは触媒組成物の質量に対して少なくとも0.005質量%の量である。11族金属には、銅または銀が好ましい。1族アルカリ金属にはナトリウムが好ましい。

【0013】

微孔質結晶性アルミノシリケートは、約25を超え、好ましくは約50～最大約1,000の範囲の SiO_2/Al_2O_3 モル比を有する。

触媒組成物は、アルファ値(10族金属、好ましくは白金の添加前に、および/または、任意の11族金属、好ましくは銅または銀の添加前に測定して)が約25未満であり、または約1より大きく約25未満の範囲にある。

前記触媒組成物の11族金属含量は、触媒組成物のそれぞれのモル量に基づいて10族金属に対して少なくとも0.01のモル比である。

【0014】

前記1族アルカリ金属のAlに対するモル比は少なくとも0.5、または少なくとも1であり、および/または、前記2族アルカリ土類金属のAlに対するモル比は、少なくとも0.5、または少なくとも1である。

前記触媒組成物は(i)前記非環状 C_5 供給材料の少なくとも約70%の転化率および/または(ii)等モルの H_2 を伴うn-ペンタン供給材料、約550～約600の範囲の温度、反応器入口で3～10psia(21～69kPa-a)の間などの3～30psia(21～207kPa-a)の間のn-ペンタン分圧、および10～20時間 $^{-1}$ の間のn-ペンタン毎時質量空間速度を含む、非環状 C_5 転化条件下で、少なくとも約30%の、環状 C_5 化合物に対する炭素選択性をもたらす。

【0015】

第3の態様において、本発明は触媒組成物を製造する方法に関する。触媒組成物を製造する方法は、

(a)1族アルカリ金属および/または2族アルカリ土類金属、ならびに約3～約12の範囲の拘束指数を含む微孔質結晶性アルミノシリケートを用意するステップ；

(b)任意で、不活性ガスを含む雰囲気中、約450以上の第1の温度に1つまたは複数の段階で前記微孔質結晶性アルミノシリケートを加熱するステップ；

(c)任意で、前記雰囲気中の酸素濃度が最大約20%になるまで前記雰囲気に酸素を加え、次いで、前記微孔質結晶性アルミノシリケートを冷却するステップ；ならびに

(d)ステップ(a)または(c)の前記(任意で冷却されている)微孔質結晶性アルミノシリケートを、10族金属の供給源および任意で11族金属の供給源と接触させて前記触媒組成物を形成するステップであって、それによって前記触媒組成物に前記10族金属および/または任意の前記11族金属を堆積させるステップを含む。

第4の態様において、本発明は、本発明の手法のいずれか1つによって製造される触媒組成物に関する。前記10族金属の堆積量は、触媒組成物の質量に対して少なくとも0.005質量%である。任意の11族金属の堆積量は、触媒組成物のそれぞれのモル量に基づいて10族金属に対して少なくとも0.01のモル比である。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】実施例1において得られた、合成したままの物質のX線回折(XRD)パターンを示すグラフである。

【図2】実施例1において得られた合成したままの物質の走査電子顕微鏡(SEM)画像を示す写真である。

【図3A】実施例4の触媒組成物の性能評価の結果として得られた、水素処理前後に温度を変えた環状 C_5 の収率を示す図である。

【図3B】実施例4の触媒組成物の性能評価の結果として得られた、水素処理前後に温度を変えた環状 C_5 の収率を示す図である。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

定義

本明細書および添付された特許請求の範囲のために、以下の用語が定義される。

用語「飽和物」は、アルカンおよびシクロアルカンを含むがこれらに限定されない。

用語は「非飽和物」は、アルケン、ジアルケン、アルキン、シクロアルケンおよびシクロジアルケンを含むがこれらに限定されない。

用語「環状 C₅」または「c C₅」は、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロペンタジエンおよびそれらの 2 種以上の混合物を含むがこれらに限定されない。用語「環状 C₅」または「c C₅」は、また、前述のいずれかのアルキル化類似体、例えばメチルシクロペンタン、メチルシクロペンテンおよびメチルシクロペンタジエンを含む。本発明の目的のために、周囲温度および周囲圧力を含む条件の範囲でシクロペンタジエンは自発的に経時的に二量化してディールス - アルダー縮合によってジシクロペンタジエンを形成することが認識されるべきである。

用語「非環状」は、直鎖状および分枝の飽和物および非飽和物を含むがこれらに限定されない。

【 0 0 1 8 】

用語「芳香族」は、例えば、ベンゼンなどの共役二重結合を有する平坦な環状ヒドロカルビルを意味する。本明細書に使用される場合、芳香族という用語は、ベンゼン、トルエンおよびキシレンを含むがこれらに限定されない 1 種または複数の芳香環、ならびにナフタレン、アントラセン、クリセンおよびそれらのアルキル化版を含むがこれらに限定されない多核芳香族 (PNA) を含む化合物を包含する。用語「C₆₊芳香族」は、ベンゼン、トルエンおよびキシレンを含むがこれらに限定されない、6 以上の環原子を有する芳香環ベースの化合物、ならびにナフタレン、アントラセン、クリセンおよびそれらのアルキル化版を含むがこれらに限定されない多核芳香族 (PNA) を含む。

用語「BTX」は、ベンゼン、トルエンおよびキシレン (オルトおよび / またはメタおよび / またはパラ) の混合物を含むがこれらに限定されない。

用語「コークス」は、触媒組成物に吸着された、水素含量の低い炭化水素を含むがこれらに限定されない。

用語「C_n」は、n が正の整数である、1 分子当たり n 個の炭素原子を有する炭化水素を意味する。

【 0 0 1 9 】

用語「C_{n+}」は、1 分子当たり少なくとも n 個の炭素原子を有する炭化水素を意味する。

用語「C_{n-}」は、1 分子当たり n 個以下の炭素原子を有する炭化水素を意味する。

用語「炭化水素」は、炭素に結合した水素を含有する化合物のクラスを意味し、種々の n 値を有する炭化水素化合物の混合物を含む、(i) 飽和炭化水素化合物、(i i) 不飽和炭化水素化合物、および (i i i) 炭化水素化合物 (飽和および / または不飽和の) の混合物を包含する。

用語「C₅供給材料」は、例えば主に通常のペンタンおよび i s o - ペンタン (またメチルブタンとも称される) であり、より少ない留分のシクロペンタンおよびネオペンタン (また 2 , 2 - ジメチルプロパンとも称される) を含む供給材料などの、n - ペンタンを含有する供給材料を含む。

【 0 0 2 0 】

元素周期表についての数字および参照はすべて、他に明示しない限り、Chemical and Engineering News, 63(5), 27, (1985) で述べられている新しい表記に基づく。

用語「10 族金属」は、周期表の 10 族の元素を意味し、ニッケル、パラジウム、白金およびそれらの 2 種以上の混合物を含むがこれらに限定されない。

用語「11 族金属」は、周期表の 11 族の元素を意味し、銅、銀、金、およびそれらの 2 種以上の混合物を含むがこれらに限定されない。

【 0 0 2 1 】

10

20

30

40

50

用語「1族アルカリ金属」は、周期表の1族の元素を意味し、水素以外の、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、およびそれらの2種以上の混合物を含むがこれらに限定されない。

用語「2族アルカリ土類金属」は、周期表の2族の元素を意味し、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、およびそれらの2種以上の混合物を含むがこれらに限定されない。

用語「拘束指数」は、US 3, 972, 832およびUS 4, 016, 218に定義され、その両方が参照によって本明細書に組み込まれる。

【0022】

本明細書に使用される場合、用語「MCM-22ファミリーのモレキュラーシーブ」(または「MCM-22ファミリーの物質」または「MCM-22ファミリー物質」または「MCM-22ファミリーゼオライト」)は以下の1つまたは複数を含む：

単位セルが、MWW骨格トポロジを有する、共通の一次結晶構成単位セルからできるモレキュラーシーブ。(単位セルは原子の立体的配列であり、三次元空間に並べたとき結晶構造を形成する。このような結晶構造は"Atlas of Zeolite Framework Types," Fifth edition, 2001に論じられており、その全内容は参照として組み込まれる。);

共通の二次構成単位からできるモレキュラーシーブであって、MWW骨格トポロジの単位セルを二次元的に並べたとき、単位セル1つ分の厚さの単層を形成し、好ましくは厚さがc-単位セル1つ分であるモレキュラーシーブ;

共通の二次構成単位、1つまたは2つ以上の単位セル厚さの層からできるモレキュラーシーブであって、1を超える単位セル厚さの層が、単位セル1つ分の厚さの少なくとも2層積み重なるか、充填されるか、結合されてできるモレキュラーシーブ。このような二次構成単位の積層構造は、規則的であっても、不規則的であっても、ランダムであっても、またはこれらの組み合わせであってもよい;および

MWW骨格トポロジを有する単位セルが、規則的またはランダムに、二次元的または三次元的に組み合わせられてできるモレキュラーシーブ。

【0023】

MCM-22ファミリーは、格子面間隔dの最大値を 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 および 3.42 ± 0.07 オングストロームに含むX線回折パターンを有するそれらのモレキュラーシーブを含む。この物質を特性評価するのに用いられるX線回折データは、銅のK-アルファ二重線を入射放射線として用いる標準的技法により、採取システムとしてシンチレーションカウンターと関連するコンピュータを備える回折装置を用いて得られる。

【0024】

本明細書に使用される場合、用語「モレキュラーシーブ」は、用語「ゼオライト」または「微孔質結晶物質」と同義的に使用される。

本明細書に使用される場合、用語「炭素選択性」は、転化されたペンタン中の炭素の合計モルで除して得られる、それぞれの環状C₅、CPD、C₁およびC₂₋₄中の炭素のモルを意味する。用語「少なくとも30%の、環状C₅に対する炭素選択性」とは、環状C₅中の少なくとも30モルの炭素が、転化されたペンタン中の炭素100モル当たりで形成されたことを意味する。

本明細書に使用される場合、用語「転化率」とは、生成物に転化された非環状C₅供給材料中の炭素のモルを意味する。用語「前記非環状C₅供給材料から生成物への少なくとも70%の転化率」とは、前記非環状C₅供給材料のモルの少なくとも70%が生成物に転化されたことを意味する。

【0025】

本明細書に使用される場合、用語「アルファ値」は触媒のクラッキング活性の指標として使用され、US 3, 354, 078ならびにthe Journal of Catalysis, Vol. 4, p.527(1965);Vol. 6, p.278,(1966)および Vol. 61, p.395,(1980)に記載され、それぞれが参照によって本明細書に組み込まれる。本明細書に使用される試験の実験条件は、538

10

20

30

40

50

の一定温度およびthe Journal of Catalysis, Vol. 61, p.395, (1980)に詳細に記載されている変数の流速を含んでいた。

本明細書に使用される場合、用語「反応器システム」とは、1つまたは複数の反応器、およびシクロペンタジエンの製造に使用されるすべての任意の装置を含むシステムを指す。

【0026】

本明細書に使用される場合、用語「反応器」とは、化学反応が生じる任意の容器を指す。反応器は、別個の反応器、ならびに単一の反応装置内の反応ゾーンの両方を含み、該当する場合、複数の反応器にまたがる反応ゾーンを含む。例えば、単一反応器には複数の反応ゾーンがあってもよい。説明が第1および第2の反応器を指す場合、当業者は、そのよ

10

うな言及が、2つの反応器、ならびに第1および第2の反応ゾーンを有する単一の反応容器を含むことを容易に認識する。同様に、第1の反応器流出物および第2の反応器流出物は、単一の反応器の第1の反応ゾーンおよび第2の反応ゾーンからの流出物をそれぞれ含むと認識される。

反応器/反応ゾーンは、断熱的な反応器/反応ゾーンまたは非断熱的な反応器/反応ゾーンであってもよい。本明細書に使用される場合、用語「断熱」とは、プロセス流体を流すことによる以外に系に加熱投入が本質的にない反応ゾーンを指す。伝導および/または放射により避けられない損失を有する反応ゾーンはまた、本発明の目的にとっては断熱であると考えられる。

【0027】

本明細書に使用される場合、用語「非断熱的」とは、プロセス流体の流動によってもたらされる熱以外の手段によって熱が供給される反応器/反応ゾーンを指す。

20

本明細書に使用される場合、用語「移動床」反応器とは、固体床の空隙率を約95%未満に維持するために、ガス空塔速度(U)が固体粒子の希釈相空送に必要な速度未満となるように、固体(例えば触媒粒子)とガス流を接触させるゾーンまたは容器を指す。移動床反応器において、固体(例えば、触媒物質)は、反応器の中をゆっくり移動してもよく、反応器の底部から除去され、反応器の頂部に加えられてもよい。移動床反応器は、下記のいくつかの流れ様式で運転されてよい。沈降または移動充填床様式($U < U_{mf}$)、気泡様式($U_{mf} < U < U_{mb}$)、スラグ様式($U_{mb} < U < U_c$)、遷移および乱流動様式($U_c < U < U_{tr}$)、および高速流動様式($U > U_{tr}$)、ここで、 U_{mf} は最小流動化速度であり、 U_{mb} は最小気泡速度であり、 U_c は圧力変動がピークに達する速度であり、 t_r は輸送速度である。これらの異なる流動様式は、例えばKunii, D., Levenspiel, O., Chapter 3 of Fluidization Engineering, 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Boston, 1991およびWalas, S. M., Chapter 6 of Chemical Process Equipment, Revised 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Boston, 2010に記載されており、これらは参照によって組み込まれる。

30

【0028】

本明細書に使用される場合、用語「沈降床」反応器とは、反応ゾーンの少なくとも一部において、ガス空塔速度(U)が固体粒子(例えば触媒粒子)を流動させるために必要な最小速度未満であり、最低流動化速度(U_{mf})に関し $U < U_{mf}$ で、粒子とガス流を接触させるか、および/または、最低流動化速度を超える速度で、気-固の逆混合を最小にするために、反応器内壁を使用して、ガスおよび/または固体粒子の特性(温度、ガスまたは固体の組成など)の変化率を反応床の垂直上方に沿って維持しながら運転するゾーンまたは容器を指す。最低流動化速度は、例えば、Kunii, D., Levenspiel, O., Chapter 3 of Fluidization Engineering, 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Boston, 1991およびWalas, S. M., Chapter 6 of Chemical Process Equipment, Revised 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Boston, 2010に記載されている。沈降床反応器とは、「循環沈降床反応器」であってもよく、これは、反応器を通る固体(例えば、触媒物質)の運動および固体(例えば触媒物質)の少なくとも部分的な再循環を有する沈降床を指す。例えば、固体(例えば、触媒物質)は、反応器から除去、再生、再加熱されてもよく、および/また

40

50

は、生成物流から分離され、次いで、反応器へ戻されてもよい。

【0029】

本明細書に使用される場合、用語「流動床」反応器とは、固体床の空隙率を約95%未満に維持するために、ガス空搭速度(U)が固体粒子を流動化するのに十分となり(すなわち最低流動化速度 U_{mf} を超える)、かつ固体粒子の希釈相空送に必要な速度未満となるように、固体(例えば触媒粒子)とガス流を接触させるゾーンまたは容器を指す。

本明細書に使用される場合、用語「転送流動床」は、1つの流動床から別の流動床へ固体またはガスが転送されたときに、ガスおよび/または固体の特性(温度、固気組成、圧力など)が変化できるようにした、各流動床の連続的な配列を意味する。最低流動化速度の位置は、例えば、Kunii, D., Levenspiel, O., Chapter 3 of Fluidization Engineering, 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Boston, 1991およびWalas, S. M., Chapter 6 of Chemical Process Equipment, Revised 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Boston, 2010の示される。流動床反応器は、「循環流動床反応器」などの移動式流動床反応器であってもよく、これは、反応器を通る固体(例えば触媒物質)の運動および固体(例えば触媒物質)の少なくとも部分的な再循環を伴う流動床を指す。例えば、固体(例えば、触媒物質)は、反応器から除去、再生、再加熱されてもよく、および/または、生成物流から分離され、次いで、反応器へ戻されてもよい。

10

【0030】

本明細書に使用される場合、用語「上昇流」反応器(また輸送反応器としても知られる)とは、高速流動様式または空送流動様式で、固体(例えば触媒物質)を全体に上方へ輸送するために使用される、ゾーンまたは容器(垂直な円筒状パイプなど)を指す。高速流動および空送流動様式は、ガス空搭速度(U)が輸送速度(U_{tr})より大きいことを特徴とする。高速流動域と空送流動域は、また、Kunii, D., Levenspiel, O., Chapter 3 of Fluidization Engineering, 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Boston, 1991およびWalas, S. M., Chapter 6 of Chemical Process Equipment, Revised 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Boston, 2010に記載されている。循環流動床反応器などの流動床反応器は上昇流反応器として運転されてもよい。

20

本明細書に使用される場合、用語「焼成管」反応器とは、炉の放射部内に位置する炉および平行な反応管を指す。反応管は、触媒物質(例えば触媒粒子)を含有し、生成物を形成するために反応体と接触させる。

30

【0031】

本明細書に使用される場合、用語「対流加熱管」反応器とは、触媒物質を含有し、エンクロージャ内に位置する平行反応管を含む転化システムを指す。任意の公知の反応管構造またはエンクロージャが使用されてもよいが、好ましくは、転化システムは、対流伝熱エンクロージャ内に複数の平行反応管を備える。好ましくは、反応管は、エンクロージャの中でコイル状または曲がった経路ではなく(蛇管または屈曲管が使用されてもよいが)、直管である。加えて、管の断面は、円形、楕円、矩形、および/または他の公知の形状であってもよい。管は、酸素を含む圧縮ガスを用いるタービン焼成燃料ガスによって得られるタービン排気流を優先的に用いて加熱される。他の態様において、反応管は、炉、ボイラーまたは過剰トーチランプ中の燃焼によって生み出される高温のガスを含む対流によって加熱される。しかし、タービン排気を用いて反応管を加熱することは、他の利点のうちでも軸動力の共同生産のため好ましい。

40

【0032】

本明細書に使用される場合、用語「固定床」または「充填床」反応器とは、ゾーンまたは容器(垂直または水平、円筒パイプまたは球状の容器などの)を指し、ガスの横断(また直交流としても知られる)、軸流および/またはガスの放射状流を含んでもよく、ここで、固体(例えば触媒粒子)は反応器内に実質的に固定され、空搭速度(U)が固体粒子を流動化するのに必要とする速度未満(すなわち最低流動化速度 U_{mf} 未満)であり、および/または、ガスは固体粒子の流動化が不可能となるように下方へ動くようにガスは流動する。

50

【0033】

用語「周期的」とは、周期によって生じる定期的な再発または繰り返しの事象を指す。例えば、反応器（例えば、循環状固定床）は、反応間隔、再加熱間隔および/または再生間隔を有するように周期的に運転されてもよい。間隔段階の継続時間および/または順序は経時的に変化してよい。

本明細書に使用される場合、用語「並流」とは、実質的に同じ方向の2つの流れ（流れ（a）、流れ（b））の流動を指す。例えば、流れ（a）が少なくとも1つの反応ゾーンの頂部から底部に流動し、流れ（b）が少なくとも1つの反応ゾーンの頂部から底部に流動する場合、流れ（a）の流動は流れ（b）の流動に対して並流と考えられる。反応ゾーン内の小規模域については、流動が必ずしも並流でない領域があってもよい。

本明細書に使用される場合、用語「向流」とは、実質的に反対方向の2つの流れ（例えば流れ（a）、流れ（b））の流動を指す。例えば、流れ（a）が少なくとも1つの反応ゾーンの頂部から底部に流動し、流れ（b）は少なくとも1つの反応ゾーンの底部から頂部に流動する場合、流れ（a）の流動は流れ（b）の流動について向流と考えられる。反応ゾーン内の小規模域については、流動が必ずしも向流でないゾーンがあってもよい。

【0034】

供給材料

本明細書において有用な非環状C₅供給材料は、粗製油または天然ガス凝縮物から得られ、精製、ならびに流体接触分解（FCC）、改質、水素化分解、水素処理、コークス化および水蒸気分解などの化学プロセスにより得られる、クラッキングされたC₅（アルケン、ジアルケン、アルキンのような様々な不飽和度の）を含むことができる。

本発明の方法において有用な非環状C₅供給材料は、ペンタン、ペンテンおよびペンタジエン、およびそれらの2種以上の混合物を含む。好ましくは、非環状C₅供給材料は、少なくとも約50質量%、もしくは60質量%、もしくは75質量%、もしくは90質量%のn-ペンタン、または約50質量%～約100質量%の範囲のn-ペンタンを含む。

非環状C₅供給材料は、任意で、ベンゼンなどのC₆芳香族化合物を含まず、好ましくは、C₆芳香族化合物は、5質量%未満、好ましくは1質量%未満存在し、好ましくは0.01質量%未満、好ましくは0質量%存在する。

【0035】

非環状C₅供給材料は、任意で、ベンゼン、トルエンまたはキシレン（オルト、メタまたはパラ）を含まず、好ましくは、ベンゼン、トルエンまたはキシレン（オルト、メタまたはパラ）化合物は、5質量%未満、好ましくは1質量%未満存在し、好ましくは0.01質量%未満、好ましくは0質量%存在する。

非環状C₅供給材料は、任意で、C₆₊芳香族化合物を含まず、好ましくはC₆₊芳香族化合物は、5質量%未満、好ましくは1質量%未満存在し、好ましくは0.01質量%未満、好ましくは0質量%存在する。

非環状C₅供給材料は、任意で、C₄-化合物を含まず、任意のC₄-化合物は、5質量%未満、好ましくは1質量%未満存在し、好ましくは0.01質量%未満、好ましくは0質量%存在する。

【0036】

非環状C₅の転化プロセス

本発明の第1の態様は、非環状C₅供給材料を、環状C₅化合物を含む生成物に転化する方法である。本方法は、非環状C₅転化条件下、本発明の触媒組成物のいずれか1つの存在下で、前記供給材料および任意で水素を接触させて前記生成物を形成するステップを含む。触媒組成物は、1族アルカリ金属および/または2族アルカリ土類金属と組み合わせ、約3～約12の範囲の拘束指数を有する微孔質結晶性アルミノシリケート、10族金属、任意で11族金属を含む。

【0037】

本発明の第1の態様は、また非環状C₅供給材料を、環状C₅化合物を含む生成物に転化する方法であって、非環状C₅転化条件下、本発明の手法のいずれか1つによって製造さ

10

20

30

40

50

れた触媒組成物のいずれか1つの存在下で、前記供給材料および任意で水素を接触させて前記生成物を形成するステップを含む方法である。

非環状C₅転化プロセスは、以下を含む広範囲の反応器構造中で行うことができる：対流加熱管（2015年11月4日に出願された米国特許出願第62/250,674号に記載されている）、焼成管（2015年11月4日に出願された米国特許出願第62/250,693号に記載されている）、上昇流反応器（2015年11月4日に出願された米国特許出願第62/250,682号に記載されている）、向流で循環する流動床または向流で循環する沈降床（2015年11月4日に出願された米国特許出願第62/250,680号に記載されている）、および循環流動床反応器または循環固定床反応器（2015年11月4日に出願された米国特許出願第62/250,677号に記載されている）。さらに、C₅転化プロセスは単一反応ゾーン、または、断熱反応ゾーンとその後の非断熱的反応ゾーンなどの複数の反応ゾーンにおいて行うことができる（2015年11月4日に出願された米国特許出願第62/250,697号に記載されている）。

【0038】

典型的には、C₅供給材料中に含まれる非環状C₅炭化水素は、触媒が装填された第1の反応器に供給され、ここで、非環状C₅炭化水素は、転化条件下で触媒と接触し、そこで、非環状C₅炭化水素分子の少なくとも一部はCPD分子に転化され、CPDおよび任意で他の環状炭化水素（例えばシクロペンタンおよびシクロペンテンなどのC₅環状炭化水素）を含有する反応生成物は、第1の反応器炭化水素流出物として第1の反応器を出る。好ましくは、水素および任意でC₁-C₄炭化水素などの軽質炭化水素を含む水素共供給材料もまた、第1の反応器に供給される。（2015年11月4日に出願された米国特許出願第62/250,702号に記載されている）。好ましくは、水素共供給材料の少なくとも一部は、第1の反応器に供給される前にC₅供給材料と混合される。供給原料が最初に触媒と接触する、入口位置での供給原料混合物中に水素が存在すると、触媒粒子上でのコークスの形成を防止または低減させる。

非環状C₅供給材料を転化する方法の生成物は、環状C₅化合物を含む。環状C₅化合物は1種または複数のシクロペンタン、シクロペンテン、シクロペンタジエンを含み、それらの混合物を含む。環状C₅化合物は、少なくとも約20質量%、もしくは30質量%、もしくは40質量%、もしくは50質量%のシクロペンタジエン、または約10質量%～約80質量%、代替として20質量%～70質量%の範囲のシクロペンタジエンを含む。

非環状C₅の転化条件には、少なくとも温度、分圧および毎時質量空間速度（WHSV）が含まれる。その温度は、400～700、もしくは約450～約800の範囲、または約500～約650の範囲、好ましくは約500～約600の範囲にある。

【0039】

分圧は、反応器入口で約3 psia～約100 psia（21～689 kPa-a）の範囲、または約3 psia～約50 psia（21～345 kPa-a）の範囲、好ましくは約3 psia～約20 psia（21～138 kPa-a）の範囲にある。毎時質量空間速度は、約1時間⁻¹～約50時間⁻¹の範囲、または約1時間⁻¹～約20時間⁻¹の範囲にある。そのような条件は、約0～3（例えば0.01～3.0）の範囲、または約0.5～約2の範囲の、任意の水素共供給原料の非環状C₅炭化水素に対するモル比を含む。そのような条件は、また、非環状C₅供給原料と共に共供給原料C₁₋₄炭化水素を含んでもよい。

【0040】

任意の実施形態において、本発明は、n-ペンタンをシクロペンタジエンに転化する方法であって、本明細書に記載された触媒組成物を含むがこれらに限定されない1種または複数の触媒組成物を用いて、400～700の温度、反応器入口で3 psia～約100 psia（21～689 kPa-a）の分圧、および1時間⁻¹～約50時間⁻¹の毎時質量空間速度で、n-ペンタンおよび任意で水素（存在する場合、典型的には、H₂は、0.01～3.0の、水素のn-ペンタンに対するモル比で存在する）を接触させてシク

ロペンタジエンを形成するステップを含む方法に関する。

【0041】

触媒の存在下で、幾つかの望ましい副反応と望ましくない副反応が起こる場合がある。反応の正味の影響は、水素の生成、および合計体積の増加（全体の圧力を一定と仮定して）である。特に望ましい全体反応（すなわち、中間反応段階は示されない）の1つは、
n - ペンタン CPD + 3 H₂

である。

さらなる全体反応は、以下を含むがこれらに限定されない：

n - ペンタン 1, 3 - ペンタジエン + 2 H₂、

n - ペンタン 1 - ペンテン + H₂、

n - ペンタン 2 - ペンテン + H₂、

n - ペンタン 2 - メチル - 2 - ブテン + H₂、

n - ペンタン シクロペンタン + H₂、

シクロペンタン シクロペンテン + H₂、または

シクロペンテン CPD + H₂

【0042】

第1の反応器の内部の流体は、基本的に気相である。第1の反応器の出口で、第1の反応器の炭化水素流出物は、好ましくは気相で得られる。第1の反応器の炭化水素流出物は、とりわけ以下の炭化水素の混合物を含んでもよい：多環状芳香族などの8個を超える炭素原子を含む重質成分；単環状芳香族などのC₈、C₇およびC₆炭化水素；CPD（望ましい生成物）；n - ペンタンなどの未反応C₅供給材料物質；C₅副生成物、例えばペンテン（例えば1 - ペンテン、2 - ペンテン）、ペンタジエン（例えば1, 3 - ペンタジエン、1, 4 - ペンタジエン）、シクロペンタン、シクロペンテン、2 - メチルブタン、2 - メチル - 1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ブテン、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン、2, 2 - ジメチルプロパンなど；C₄副生成物、例えばブタン、1 - ブテン、2 - ブテン、1, 3 - ブタジエン、2 - メチルプロパン、2 - メチル - 1 - プロペンなど；C₃副生成物、例えばプロパン、プロペンなど；C₂副生成物、例えばエタンおよびエテン、メタンおよび水素。

【0043】

第1の反応器の炭化水素流出物は、第1の反応器の炭化水素流出物中のC₅炭化水素の総質量に対してC（CPD）1質量%の濃度でCPDを含んでもよく、 $a_1 < C（CPD）1 < a_2$ であり、ここで、 a_1 および a_2 は、 $a_1 < a_2$ である限り、独立して15、16、18、20、22、24、25、26、28、30、32、34、35、36、38、40、45、50、55、60、65、70、75、80または85であってもよい。

第1の反応器の炭化水素流出物は、第1の反応器の炭化水素流出物中のC₅炭化水素の総質量に対してC（ADO）1質量%の総濃度で非環状ジオレフィンを含んでもよく； $b_1 < C（ADO）1 < b_2$ であり、ここで、 b_1 および b_2 は、 $b_1 < b_2$ である限り、独立して20、18、16、15、14、12、10、8、6、5、4、3、2、1または0.5であってもよい。好ましくは $0.5 < C（ADO）1 < 10$ である。

【0044】

第1の反応器中での触媒の使用、および反応条件の選択の結果として、第1の反応器の炭化水素流出物中のCPDと非環状ジオレフィンの高いモル比は、 $C（CPD）1 / C（ADO）1 > 1.5$ 、好ましくは1.6、1.8、2.0、2.2、2.4、2.5、2.6、2.8、3.0、3.2、3.4、3.5、3.6、3.8、4.0、5.0、6.0、8.0、10、12、14、15、16、18または20となるように達成することができる。 $C（CPD）1 / C（ADO）1$ の高い比は、その後の加工段階におけるCPDと非環状ジエンとの間のディールス - アルダー反応の結果としてのCPD消失を著しく低減させ、そのため、本発明の方法は、続いて生成されるDCPD留分にとって、高いDCPD収率および高いDCPD純度を達成することを可能にする。

10

20

30

40

50

【0045】

望ましくは、第1の反応器の炭化水素流出物の全体絶対圧および温度は、DCPDを形成するCPDの二量化が実質的に回避され、CPDと非環状ジエンとの間のディールス-アルダー反応が実質的に阻害されるレベルに維持されるべきである。

非環状C₅炭化水素からCPDおよび水素への全体の転化が実質的な体積の増加をもたらす(全体の系圧力を一定と仮定して)ので、CPDの分圧が低くおよび/または反応混合物中の水素の分圧が低いと、非環状C₅炭化水素の転化を促進する。出口での第1の反応器の流出物中のC₅炭化水素および水素の合計分圧は、周囲の圧力より低いことが望ましい。したがって、不十分なC₁-C₄炭化水素の共供給材料または他の共供給材料が第1の反応器に導入される場合、非環状C₅炭化水素からCPDへの満足すべき転化のレベルを達成するためには、第1の反応器の流出物の全体の合計圧力が大気圧より低いことが望ましい。しかし、大気圧より低い流れを直接分離することには、システムへの潜在的な酸素/空気進入の欠点があり、CPDおよび他の炭化水素の酸化、および系内の望ましくない種の形成を引き起こす。したがって、第1の反応器の炭化水素流出物が、その分離の前により高い合計圧力に処理されることが望ましい。その目的にエダクターシステムを使用することができる(2015年11月4日に出願された米国特許出願第62/250,708号に記載されている)。

【0046】

触媒組成物

本発明の第2の態様は、非環状C₅供給材料および任意で水素を、シクロペンタジエンを含む環状C₅化合物を含む生成物に転化するための触媒組成物である。触媒組成物は、1族アルカリ金属および/または2族アルカリ土類金属と組み合わせて、微孔質結晶性アルミノシリケート、10族金属および任意で11族金属を含む。

微孔質結晶性アルミノシリケートは約3~約12の範囲の拘束指数を有する。3~12の拘束指数を有する適切なアルミノシリケートは、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、ZSM-50、ZSM-57、ZSM-58、MCM-22ファミリー物質、およびそれらの2種以上の混合物を含み、それらからなる群から選択される。好ましくは、約3~約12の範囲の拘束指数を有する微孔質結晶性アルミノシリケートはZSM-5である。

【0047】

ZSM-5はUS3,702,886に記載されている。ZSM-11はUS3,709,979に記載されている。ZSM-22はUS5,336,478に記載されている。ZSM-23はUS4,076,842に記載されている。ZSM-35はUS4,016,245に記載されている。ZSM-48はUS4,375,573に記載されている。ZSM-50はUS4,640,829に記載されている。ZSM-57はUS4,873,067に記載されている。ZSM-58はUS4,698,217に記載されている。拘束指数およびそれを測定する方法は、上記に参照した、US4,016,218に記載されている。前述の特許のそれぞれの全内容は、参照によって本明細書に組み込まれる。

【0048】

MCM-22ファミリー物質は、MCM-22、PSH-3、SSZ-25、MCM-36、MCM-49、MCM-56、ERB-1、EMM-10、EMM-10-P、EMM-12、EMM-13、UZM-8、UZM-8HS、ITQ-1、ITQ-2、ITQ-30、およびそれらの2種以上の混合物からなる群から選択される。MCM-22ファミリーの物質は、MCM-22(US4,954,325に記載されている)、PSH-3(US4,439,409に記載されている)、SSZ-25(US4,826,667に記載されている)、ERB-1(EPO293032に記載されている)、ITQ-1(US6,077,498に記載されている)、およびITQ-2(WO97/17290に記載されている)、MCM-36(US5,250,277に記載されている)、MCM-49(US5,236,575号に記載されている)、MCM-56(US

10

20

30

40

50

5, 362, 697に記載されている)、およびそれらの2種以上の混合物を含む。MCM-22ファミリーに含まれる関連ゼオライトは、UZM-8 (US 6, 756, 030に記載されている)およびUZM-8HS (US 7, 713, 513に記載されている)であり、双方ともまた、MCM-22ファミリーのモレキュラーシーブとしての使用に適切である。

【0049】

微孔質結晶性アルミノシリケートは、約25を超える、もしくは約50を超える、もしくは約100を超える、もしくは約400を超える、または約100~約400、もしくは約100~約500、もしくは約50~約1000の範囲のSiO₂/Al₂O₃モル比を有する。

10族金属は、ニッケル、パラジウムおよび白金、好ましくは白金を含み、またはこれらからなる群から選択される。前記触媒組成物の10族金属含有率は、触媒組成物の質量に対して少なくとも0.005質量%である。10族含有率は、触媒組成物の質量に対して約0.005質量%~約10質量%、または約0.005質量%~最大1.5質量%の範囲にある。

1族アルカリ金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびそれらの2種以上の混合物、好ましくはナトリウムを含み、またはそれらからなる群から選択される。

2族アルカリ土類金属は、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよびそれらの2種以上の混合物を含み、またはそれらからなる群から選択される。

【0050】

11族金属は、銅、銀、金、およびそれらの2種以上の混合物からなる群から選択され、好ましくは銅または銀である。

触媒組成物の11族金属含有率は、触媒組成物のそれぞれのモル量に基づいて、11族金属の10族金属に対するモル比が、少なくとも0.01であるようなものである。好ましくは、11族金属の10族金属に対するモル比は、触媒組成物のそれぞれのモル量に基づいて約0.1~10、または約0.5~5の範囲にある。11族金属は、微孔質結晶性モレキュラーシーブの合成中またはその後、任意の適切な11族金属化合物として触媒組成物に加えられてもよい。

触媒組成物は、約25未満、または約1を超え約25未満の範囲、好ましくは約15未満、または約1を超え約15未満の範囲のアルファ値(10族金属、好ましくは白金の添加前に、および/または、任意の11族金属、好ましくは銅もしくは銀の添加前に測定して)を有する。

【0051】

前記1族アルカリ金属のAlに対するモル比は、少なくとも約0.5、または少なくとも約1、または少なくとも約1~最大3、好ましくは少なくとも約2、より好ましくは少なくとも約3である。

前記2族アルカリ土類金属のAlに対するモル比は、少なくとも約0.5、または少なくとも約1、または少なくとも約1~最大3、好ましくは少なくとも約2、より好ましくは少なくとも約3である。

【0052】

金属は、酸化物として存在する。1族アルカリ金属は、酸化物として存在し、金属はリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびそれらの2種以上の混合物からなる群から選択される。2族アルカリ土類金属は、酸化物として存在し、金属は、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよびそれらの2種以上の混合物からなる群から選択される。

【0053】

本発明の触媒組成物の使用は、等モルのH₂を伴うn-ペンタン含有供給材料の非環状C₅転化条件下で、約550~約600の範囲の温度、3~10psia(21~6

10

20

30

40

50

9 k P a - a) の間の n - ペンタン分圧、および 10 ~ 20 時間⁻¹ の間の n - ペンタン毎時質量空間速度で、前記非環状 C₅ 供給材料の少なくとも約 70 %、もしくは少なくとも約 75 %、もしくは少なくとも約 80 %、または約 60 % ~ 約 80 % の範囲の転化率をもたらす。

本発明の触媒組成物のいずれか 1 つの使用は、等モルの H₂ を伴う n - ペンタン供給材料、約 550 ~ 約 600 の範囲の温度、3 p s i a ~ 10 p s i a (21 ~ 69 k P a - a) の間の n - ペンタン分圧、および 10 時間⁻¹ ~ 20 時間⁻¹ の間などの、5 時間⁻¹ ~ 20 時間⁻¹ の間の n - ペンタン毎時質量空間速度を含む非環状 C₅ 転化条件下で、少なくとも約 30 %、もしくは少なくとも約 40 %、もしくは少なくとも約 50 %、または約 30 % ~ 約 50 % の範囲の、環状 C₅ 化合物に対する炭素選択性をもたらす。

10

【 0 0 5 4 】

本発明の触媒組成物のいずれか 1 つの使用は、等モルの H₂ を伴う n - ペンタン供給材料、約 550 ~ 約 600 の範囲の温度、反応器入口で 3 p s i a ~ 10 p s i a (21 ~ 69 k P a - a) の間などの、3 p s i a ~ 30 p s i a (21 ~ 207 k P a - a) の間の n - ペンタン分圧、および 10 時間⁻¹ ~ 20 時間⁻¹ の間などの、5 時間⁻¹ ~ 20 時間⁻¹ の間の n - ペンタン毎時質量空間速度を含む、非環状 C₅ 転化条件下で、少なくとも約 30 %、もしくは少なくとも約 40 %、もしくは少なくとも約 50 %、または約 30 % ~ 約 50 % の範囲の、シクロペンタジエンに対する炭素選択性をもたらす。

【 0 0 5 5 】

本発明の触媒組成物は、炭化水素の転化用途に使用される際にさらされる、消耗に対して耐性になり条件の苛酷さにより耐性になるように、マトリックスまたは結合材料と合わせることができる。組み合わせた組成物は、本発明のマトリックス (結合剤) および物質の総質量に対して、本発明の物質の 1 質量 % ~ 99 質量 % を含むことができる。微孔質結晶性物質およびマトリックスの相対的な割合は、約 1 質量 % ~ 約 90 質量 % の範囲、およびより普通には、特に複合材がビーズの形態で調製される場合、複合材の約 2 質量 % ~ 約 80 質量 % の範囲の結晶含有率を含み、広く変化してもよい。

20

本発明のプロセス触媒組成物の使用中に、コークスは触媒組成物に堆積し得るので、それによってそのような触媒組成物は、その触媒活性の一部を失い、失活する。失活した触媒組成物は、触媒組成物上のコークスの高圧水素処理および酸素含有ガスを用いる燃焼を含む従来の技法によって再生されてもよい。

30

【 0 0 5 6 】

触媒組成物を製造する方法

本発明の第 3 の態様において、触媒組成物を製造する方法は、

(a) 1 族アルカリ金属および / または 2 族アルカリ土類金属ならびに好ましくは本発明の微孔質結晶性アルミノシリケートのような約 3 ~ 約 12 の範囲の拘束指数を含む、微孔質結晶性アルミノシリケートを用意するステップ ;

(b) 任意で、不活性ガス、好ましくは窒素を含む雰囲気中、少なくとも約 450 、または 500 、または 550 の第 1 の温度に 1 つまたは複数の段階で前記微孔質結晶性アルミノシリケートを加熱するステップ ;

(c) 任意で、前記雰囲気中の酸素濃度が最大約 10 %、または約 20 %、または約 30 % になるまで前記雰囲気に酸素を加え、次いで、前記微孔質結晶性アルミノシリケートを冷却し、好ましくは、ほぼ周囲温度、例えば約 25 に冷却するステップ ; ならびに

40

(d) ステップ (a) または (c) の前記 (任意で冷却されている) 微孔質結晶性アルミノシリケートを、10 族金属、好ましくは白金の供給源、および / または、任意で 11 族金属、好ましくは銅または銀の供給源と接触させて前記触媒組成物を形成するステップであって、それによって前記触媒組成物に前記 10 族金属および / または任意で前記 11 族金属を堆積させるステップを含む。

10 族金属および / または任意の 11 族金属が、任意の適切な 10 族金属化合物として結晶性モレキュラーシーブの合成中または合成後、触媒組成物に添加されてもよい。

【 0 0 5 7 】

50

10族金属の1つは白金であり、白金の供給源は、1種または複数の白金塩、例えば、硝酸白金、塩化白金酸、二塩化白金、白金アミン化合物、特にテトラアミン白金水酸化物、およびそれらの2種以上の混合物を含むがこれらに限定されない。代替として、白金の供給源は、塩化白金酸、二塩化白金、白金アミン化合物、特にテトラアミン白金水酸化物、およびそれらの2種以上の混合物からなる群から選択される。

任意の11族金属の供給源は、銅または銀の供給源である。銅の供給源は、硝酸銅、亜硝酸銅、酢酸銅、水酸化銅、銅アセチルアセトネート、炭酸銅、乳酸銅、硫酸銅、リン酸銅、塩化銅、およびそれらの2種以上の混合物からなる群から選択される。銀の供給源は、硝酸銀、亜硝酸銀、酢酸銀、水酸化銀、銀アセチルアセトネート、炭酸銀、乳酸銀、硫酸銀、リン酸銀、およびそれらの2種以上の混合物からなる群から選択される。

10族および/または任意の11族金属が合成後に添加される場合、それらは、初期湿潤法、噴霧塗布、溶液交換、および化学気相成長法によって、または当業界で公知の他の手段によって添加されてもよい。

【0058】

前記10族金属を堆積させる量は、触媒組成物の質量に対して少なくとも0.005質量%、または触媒組成物の質量に対して0.005質量%~10質量%、もしくは約0.005質量%~最大1.5質量%の範囲である。

前記触媒組成物の11族金属含有率は、触媒組成物のそれぞれのモル量に基づいて10族金属に対して少なくとも0.1のモル比である。11族金属と10族金属のモル比は、触媒組成物のそれぞれのモル量に基づいて約0.1~10、または約0.5~5の範囲にある。

本発明の第4の態様において、触媒組成物は本発明の方法によって製造される。

【0059】

産業上の利用可能性

環状、分枝および直鎖状C₅炭化水素を含有し、任意で、水素、C₄および軽質副生成物、またはC₆および重質副生成物の任意の組み合わせを含有する、非環状C₅の転化プロセス中に得られる第1の炭化水素反応器流出物は、本来、それ自体で価値のある生成物である。好ましくは、CPDおよび/またはDCPDは、反応器流出物から分離して精製された生成物流を得ることができ、様々な高い価値の生産物の製造に有用である。

例えば、50質量%以上、または好ましくは60質量%以上のDCPDを含む精製された生成物流は、炭化水素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂およびエポキシ材料を得るのに有用である。80質量%以上、または好ましくは90質量%以上のCPDを含有する精製された生成物流は、以下の反応スキーム(I)によって形成されるディールス-アルダー反応生成物を得るのに有用である：

【0060】

【化1】

スキームI

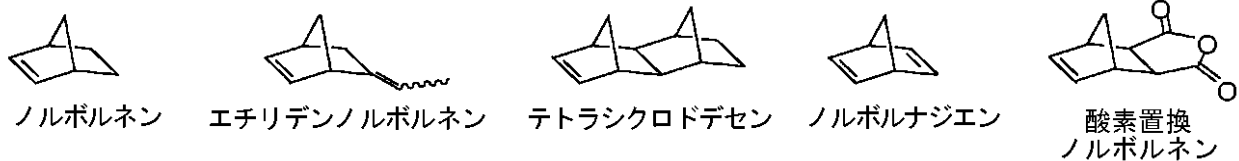


(式中、Rは、ヘテロ原子または置換ヘテロ原子、置換または非置換のC₁-C₅₀ヒドロカルビルラジカル(多くの場合二重結合を含有するヒドロカルビルラジカル)、芳香族ラジカルまたはそれらの任意の組み合わせである)。好ましくは、置換ラジカルまたは基は、13~17族から、好ましくは15族または16族、より好ましくは窒素、酸素または硫黄からの1種または複数の元素を含む。スキーム(I)に描かれたモノオレフィンのディールス-アルダー反応生成物に加えて、80質量%以上、または好ましくは90質量%以上のCPDを含む精製された生成物流を用いて、1つまたは複数の、別のCPD分子、共役ジエン、アセチレン、アレン、二置換オレフィン、三置換オレフィン、環状オレフィ

ンおよび前述の置換体を含むC P Dのディールス - アルダー反応生成物を形成することができる。好ましいディールス - アルダー反応生成物には、下記の構造に示されるように、ノルボルネン、エチリデンノルボルネン、置換ノルボルネン（酸素含有ノルボルネンを含む）、ノルボルナジエン、およびテトラシクロドデセンが含まれる：

【0061】

【化2】



10

前述のディールス - アルダー反応生成物は、エチレンなどのオレフィンと共重合した環状オレフィンのポリマーおよびコポリマーを製造するのに有用である。結果として得られる環状オレフィンコポリマーおよび環状オレフィンポリマー生成物は、様々な用途、例えば包装フィルムに有用である。

99質量%以上のDCPDを含む精製された生成物流は、例えば開環メタセシス重合（ROMP）触媒を使用するDCPDポリマーを製造するのに有用である。DCPDポリマー生成物は、物品、特に成形品、例えば風力タービンブレード、自動車部品を形成するのに有用である。

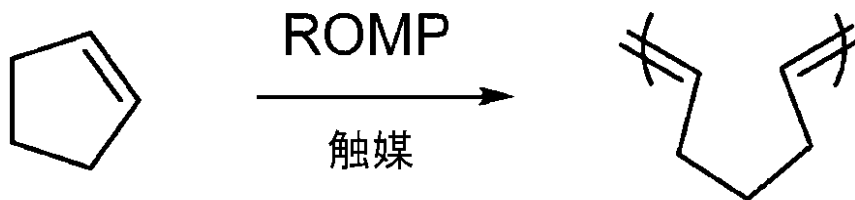
20

【0062】

追加の成分も反応器流出物から分離され、高い価値の生成物の形成に使用されてもよい。例えば、分離されたシクロペンテンは、スキーム（II）に描かれるように、ポリペンテナマーとしても知られるポリシクロペンテンを製造するのに有用である。

【化3】

スキーム II



30

【0063】

分離されたシクロペンテンは、発泡剤および溶媒として有用である。直鎖状および分枝C₅生成物は、高級オレフィンおよび高級アルコールに転化するのに有用である。環状および非環状C₅生成物は、任意で水素化後、オクタン強化剤および輸送燃料ブレンド成分として有用である。

以下の実施例は本発明を例証する。多くの変更および変形が可能であり、添付された特許請求の範囲内で、本明細書に具体的に記載される以外に、本発明が実施され得ることは理解されるはずである。

40

【実施例】

【0064】

BETによる総表面積の測定

全BETは、350 で4時間か焼したゼオライト粉体を脱気した後、Micromeritics Tristar II 3020装置を用いて窒素吸着/脱着によって測定した。この手法に関するさらなる情報は、例えば、"Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density", S. Lowell et al., Springer, 2004に見つけることができる。

50

【 0 0 6 5 】

X線回折パターン

X線回折データ(粉末XRDまたはXRD)は、銅K-アルファ線を使用し、VENTECの多チャンネル検出器を備えたBruker D4 Endeavor回折システムを用いて収集した。回折データは、0.018度2シータ(シータはブラッグ角である)を用いる走査モードによって、各ステップに約30秒の有効計数時間を使用して記録した。

【 0 0 6 6 】

(比較例)

Pt/Sn-ZSM-5触媒の合成および性能評価

実験は、US5,284,986に記載されている一般手順に従って調製したPt/Sn-ZSM-5触媒上のn-ペンタンの転化、ならびに環状C₅、C₁およびC₂₋₄クラッキング生成物の選択性/収率について、451(各温度で1時間にわたる平均値)で0.5gのZSM-5(747:1 SiO₂:Al₂O₃)/2.0質量%Sn/0.9質量%Ptの触媒組成物について、6.9psia(48kPa-a)の条件でn-ペンタン(C₅H₁₂)、1:1モルのH₂:C₅、2.4WHSV、全50psia(345kPa-a)に対して行った。データは、新鮮な触媒、およびH₂中650で5時間処理後の触媒の性能について示す。表1Aにおいて、選択性および収率は、形成された炭化水素のそれぞれの環状C₅、CPD、C₁およびC₂₋₄に対してモル百分率基準で表す。すなわち、モル選択性は、転化されたペンタンの合計モルで除して得られる、それぞれの環状C₅、CPD、C₁およびC₂₋₄のモルである。表1Bにおいて、選択性および収率は、形成された炭化水素のそれぞれの環状C₅、CPD、C₁およびC₂₋₄に対して炭素百分率基準で表す。すなわち、炭素選択性は、転化されたペンタン中の炭素の合計モルで除して得られる、それぞれの環状C₅、CPD、C₁およびC₂₋₄のモル炭素である。

【 0 0 6 7 】

表1Aおよび表1Bからわかるように、新鮮な触媒組成物の場合、中程度の36%のn-ペンタン転化率と、環状C₅種に対する23%のモル選択性を示す。650でH₂処理した後では、環状生成物に対する選択性は大幅に低減し、触媒の望ましくない老化を実証する。

【表1】

表1A

| 温度(°C) | 転化率(%) | 選択性(mol %) | | | 収率(mol %) | | |
|-------------------------|--------------------------------|-----------------|----------------|------------------|-----------------|----------------|------------------|
| | C ₅ H ₁₂ | cC ₅ | C ₁ | C ₂₋₄ | cC ₅ | C ₁ | C ₂₋₄ |
| 451 | 36 | 23 | 1.5 | 12 | 8.5 | 0.5 | 4.4 |
| 452, H ₂ 処理後 | 30 | 7.7 | 0.4 | 7.2 | 2.3 | 0.1 | 2.1 |

【表2】

表1B

| 温度(°C) | 転化率(%) | 選択性(C %) | | | 収率(C %) | | |
|-------------------------|--------------------------------|-----------------|----------------|------------------|-----------------|----------------|------------------|
| | C ₅ H ₁₂ | cC ₅ | C ₁ | C ₂₋₄ | cC ₅ | C ₁ | C ₂₋₄ |
| 451 | 36 | 25.3 | 0.3 | 7.5 | 9.2 | 0.1 | 2.7 |
| 452, H ₂ 処理後 | 30 | 7.6 | 0.1 | 4.0 | 2.2 | 0.0 | 1.2 |

【 0 0 6 8 】

(実施例1)

ZSM-5触媒組成物の合成

約20.3%の固体を含む合成混合物を、脱イオン化(DI)水10,000g、50%のNaOH溶液600g、45%のアルミン酸ナトリウム溶液25g、n-プロピルアミン100%溶液730g、ZSM-5種結晶80g、およびUltrasil PM(

商標)変性シリカ3, 190gから調製した。これらの成分を5ガロンのバケツ容器中で混合し、次いで、混合後5ガロンのオートクレーブに装填した。合成混合物は以下のモル組成を有していた:

| | |
|--|--------|
| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 約470 |
| H ₂ O/SiO ₂ | 約12.1 |
| OH/SiO ₂ | 約0.16 |
| Na/SiO ₂ | 約0.16 |
| n-PA/Si | 約0.25。 |

【0069】

合成混合物を230°F(110)250rpmで72時間混合し反応させた。得られた生成物を濾過し、DI水を用いて洗浄し、次いで、オープン中、約250°F(121)で一晩乾燥した。合成したままの物質のXRDパターンは、図1に示すようなZSM-5トポロジーの典型的な純粋な相を示す。図2に示すSEMは、合成したままの物質が、約2μmの寸法の大きな結晶の混合物で構成されていることを示すものである。合成したままの結晶の一部を、室温で硝酸アンモニウム溶液を用いて3回のイオン交換によって水素形態に転化し(特性評価のために)、続いて250°F(121)で乾燥し、1000°F(540)で6時間焼した。得られたZSM-5結晶は、モル比約414のSiO₂/Al₂O₃、490(440+51)m²/gの総表面積(SA)/(マイクロポアSA+メソポアSA)、117mg/gのヘキサン吸着量および31のアルファ値(プロトン形態で測定して)を示した。Pt含浸用の合成に、物質の第2の部分を使用した。

ZSM-5は、モル比414のSiO₂/Al₂O₃および0.38質量%のナトリウム含有率を有し、窒素中900°F(482)で6時間焼した。冷却後、試料を窒素中で900°F(482)に再加熱し、3時間保持した。次いで、雰囲気徐徐に変化させ、4段階で1.1、2.1、4.2および8.4%の酸素に増加させた。各段階は30分間保持した。温度を1000°F(540)に上げ、酸素含有率は16.8%に増加し、物質は1000°F(540)で6時間保持した。冷却後に、テトラアミン白金水酸化物の水溶液を使用して初期湿潤含浸によって、0.5質量%のを加えた。触媒組成物を空气中室温で2時間、次いで250°F(121)で4時間乾燥し、最後に空气中660°F(349)で3時間焼した。触媒組成物粉末をプレス(15トン)し、破碎し、ふるいにかけて20~40メッシュの粒径が得られた。

【0070】

(実施例2)

触媒組成物の性能評価

実施例1の上記の物質を性能について評価した。触媒組成物(0.5g)を石英(1.5g、60~80メッシュ)と物理的に混合し、反応器に装填した。触媒組成物をHe(100mL/分、30psig(207kPa)、250)下で1時間乾燥し、次いで、H₂(200mL/分、30psig(207kPa)、500)下で1時間還元した。次いで、触媒組成物を、n-ペンタン、H₂および残部Heの供給原料を用いて、典型的には550 ~600 、5.0psia(35kPa-a)のC₅H₁₂、1.0モルのH₂:C₅H₁₂、14.7時間⁻¹WHSVおよび合計30psig(207kPa)で性能について試験した。触媒組成物の安定性および再生能力を、550 ~600 でH₂(200mL/分、30psig(207kPa)、650)を用いて5時間処理し、次いで600 で性能を再試験することによって、初期試験後の試験をした。

【0071】

(実施例3)

ZSM-5触媒組成物の合成-低ナトリウム

約20.3%の固体を含む合成混合物を、脱イオン化(DI)水10,000g、50%のNaOH溶液600g、45%のアルミン酸ナトリウム溶液25g、n-プロピルアミン100%溶液730g、ZSM-5種結晶80g、およびUltrasil PM(商標)変性シリカ3, 190gから調製した。これらの成分を5ガロンのバケツ容器中で

混合し、次いで、混合後 5 ガロンのオートクレーブに装填した。合成混合物は以下のモル組成を有していた：

| | |
|--|---------|
| $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ | 約 470 |
| $\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ | 約 12.1 |
| OH / SiO_2 | 約 0.16 |
| Na / SiO_2 | 約 0.16 |
| $n\text{-PA} / \text{Si}$ | 約 0.25。 |

【0072】

合成混合物を 230°F (110°C) 250rpm で 72 時間混合し反応させた。得られた生成物を濾過し、DI 水を用いて洗浄し、次いで、オーブン中、約 250°F (121°C) で一晩乾燥した。合成したままの物質の XRD パターンは、図 1 に示すような ZSM-5 トポロジーの典型的な純粋な相を示す。図 2 に示す SEM は、合成したままの物質が、約 $2\mu\text{m}$ の寸法の大きな結晶の混合物で構成されていることを示すものである。合成したままの結晶の一部を、室温で硝酸アンモニウム溶液を用いて 3 回のイオン交換によって水素形態に転化し（特性評価のために）、続いて 250°F (121°C) で乾燥し、 1000°F (540°C) で 6 時間か焼した。得られた ZSM-5 結晶は、モル比約 414 の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 490 ($440 + 51$) m^2/g の総表面積 (SA) / (マイクロポア SA + メゾポア SA)、 $117\text{mg}/\text{g}$ のヘキサン吸着量および 31 のアルファ値 (プロトン形態で測定) を示した。Pt 含浸用の合成に、物質の第 2 の部分を使用した。

ZSM-5 は、モル比 414 の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 、および 0.20 質量% と 0.02 質量% のナトリウム含有率を有し、窒素中 900°F (482°C) で 6 時間か焼した。冷却後、試料を窒素中で 900°F (482°C) に再加熱し、3 時間保持した。次いで、雰囲気を変化させ、4 段階で 1.1、2.1、4.2 および 8.4 % の酸素に増加させた。各段階は 30 分間保持した。温度を 1000°F (540°C) に上げ、酸素含有率は 16.8 % に増加し、物質は 1000°F (540°C) で 6 時間保持した。冷却後に、初期湿潤含浸によってテトラアミン白金水酸化物の水溶液を使用して、0.5 質量% の Pt を加えた。触媒組成物を空气中室温で 2 時間、次いで 250°F (121°C) で 4 時間乾燥し、最後に空气中 660°F (349°C) で 3 時間か焼した。触媒組成物粉末をプレス (15 トン) し、破碎し、ふるいにかけて 20 ~ 40 メッシュの粒径が得られた。

【0073】

(実施例 4)

触媒組成物の性能評価

実施例 3 の上記物質を性能について評価した。触媒組成物 (0.5 g) を石英 (1.5 g、60 ~ 80 メッシュ) と物理的に混合し、反応器に装填した。触媒組成物を、 He ($100\text{mL}/\text{分}$ 、 30psig (207kPa)、 250°C) 下で 1 時間乾燥し、次いで、 H_2 ($200\text{mL}/\text{分}$ 、 30psig (207kPa)、 500°C) 下で 1 時間還元した。次いで、 n -ペンタン、 H_2 および残部 He の供給原料を用いて、典型的には 550°C ~ 600°C 、 5.0psia (35kPa - a) の C_5H_{12} 、1.0 モルの $\text{H}_2 : \text{C}_5\text{H}_{12}$ 、 $14.7\text{時間}^{-1}\text{WHSV}$ および合計 30psig (207kPa) で、触媒組成物を性能について試験した。触媒組成物の安定性および再生能力を、 550°C ~ 600°C で H_2 ($200\text{mL}/\text{分}$ 、 30psig (207kPa)、 650°C) を用いて 5 時間処理し、次いで 600°C で性能を再試験することによって、初期試験後の試験をした。

【0074】

シクロペンタジエンおよび 3 当量の水素を n -ペンタンの脱水素反応および環化によって製造する (式 1)。これは、高温で固体状態の Pt 含有触媒組成物上に n -ペンタンを流すことによって達成される。実施例 3 の ZSM-5 (414 : 1) / 0.5 % Pt の性能は、 n -ペンタンの転化、環状 C_5 (cC_5) の生成、クラッキング収率および安定性に基づいて評価した。これらの結果を、表 2 A および表 2 A i C 5、表 2 b および 2 B i C 5、ならびに図 3 A および図 3 B に要約する。

【0075】

10

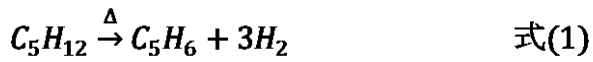
20

30

40

50

【数 1】



【表 3】

表2A

| 温度(°C) | 転化率(%) | 選択性(mol %) | | | | | 収率(mol %) | | | | | |
|---------------|--------|------------|-----|----|------|-----|-----------|-----|-----|------|-----|--------------|
| | | cC5 | CPD | C1 | C2-4 | iC5 | cC5 | CPD | C1 | C2-4 | iC5 | cC5: C1-4 |
| 545 | 71 | 33 | 20 | 11 | 21 | 4.4 | 24 | 14 | 8.1 | 15 | 3.1 | 1.0 |
| 570 | 80 | 37 | 26 | 13 | 22 | 3.7 | 30 | 21 | 10 | 17 | 3.0 | 1.1 |
| 595 | 84 | 40 | 32 | 13 | 22 | 3.1 | 34 | 26 | 11 | 18 | 2.6 | 1.1 |
| 595, H2処理後 | 76 | 38 | 30 | 16 | 22 | 2.4 | 29 | 23 | 12 | 17 | 1.8 | 1.0 |

10

【0076】

【表 4】

表2A iC5

| 温度(°C) | 転化率(%) | 選択性(mol %) | | | | 収率(mol %) | | | |
|---------------|--------|------------|------|------|-------|-----------|------|------|-------|
| | | iC5 | iC5o | iC5= | iC5== | iC5 | iC5o | iC5= | iC5== |
| 545 | 71 | 4.4 | 1.1 | 3.2 | 0.04 | 3.1 | 0.8 | 2.3 | 0.03 |
| 570 | 80 | 3.7 | 0.8 | 2.8 | 0.05 | 3.0 | 0.7 | 2.3 | 0.04 |
| 595 | 84 | 3.1 | 0.7 | 2.4 | 0.05 | 2.6 | 0.6 | 2.0 | 0.05 |
| 595, H2処理後 | 76 | 2.4 | 0.6 | 1.8 | 0.04 | 1.8 | 0.5 | 1.4 | 0.03 |

20

【0077】

【表 5】

表2B

| 温度(°C) | 転化率(%) | 選択性(C %) | | | | | 収率(C %) | | | | | |
|---------------|--------|----------|-----|-----|------|-----|---------|-----|-----|------|-----|--------------|
| | | cC5 | CPD | C1 | C2-4 | iC5 | cC5 | CPD | C1 | C2-4 | iC5 | cC5: C1-4 |
| 545 | 71 | 40 | 24 | 2.8 | 15 | 5.3 | 28 | 17 | 2.0 | 11 | 3.7 | 2.2 |
| 570 | 80 | 45 | 32 | 3.1 | 16 | 4.5 | 36 | 26 | 2.5 | 13 | 3.6 | 2.3 |
| 595 | 84 | 50 | 39 | 3.3 | 16 | 3.8 | 42 | 33 | 2.8 | 14 | 3.2 | 2.5 |
| 595, H2処理後 | 76 | 48 | 38 | 4.1 | 17 | 3.0 | 37 | 29 | 3.1 | 13 | 2.3 | 2.3 |

30

40

【表 6】

表2B iC5

| 温度(℃) | 転化率(%) | 選択性(C %) | | | | 収率(C %) | | | |
|---------------|--------|----------|------|------|-------|---------|------|------|-------|
| | | iC5 | iC5o | iC5= | iC5== | iC5 | iC5o | iC5= | iC5== |
| 545 | 71 | 5.3 | 1.4 | 3.8 | 0.05 | 3.7 | 1.0 | 2.7 | 0.04 |
| 570 | 80 | 4.5 | 1.0 | 3.5 | 0.06 | 3.6 | 0.8 | 2.8 | 0.04 |
| 595 | 84 | 3.8 | 0.8 | 2.9 | 0.07 | 3.2 | 0.7 | 2.5 | 0.06 |
| 595, H2処理後 | 76 | 3.0 | 0.8 | 2.2 | 0.05 | 2.3 | 0.6 | 1.7 | 0.03 |

10

【0078】

表2Aおよび表2Bは、温度（各温度で8時間にわたる平均値）を変えて0.5gのZSM-5（Si:Al₂、モル比414:1）/0.5質量%Ptの触媒組成物について5.0psia（35kPa-a）のC₅H₁₂、1:1モルのH₂:C₅、14.7WHSV、合計45psia（310kPa-a）の条件でのn-ペンタンおよび選択性の転化率、ならびに環状C₅、CPD、iso-C₅、C₁およびC₂₋₄クラッキング生成物の選択性および収率を示す。表2Aにおいて、選択性および収率は、形成された炭化水素のそれぞれの環状C₅、CPD、iso-C₅、C₁およびC₂₋₄に対してモル百分率基準で表す。すなわち、モル選択性は、転化されたペンタンの合計モルで除して得られる、それぞれの環状C₅、CPD、C₁およびC₂₋₄のモルである。表2Bにおいて、選択性および収率は、形成された炭化水素のそれぞれの環状C₅、CPD、iso-C₅、C₁およびC₂₋₄に対して炭素百分率基準で表す。すなわち、炭素選択性は、転化されたペンタン中の炭素の合計モルで除して得られる、それぞれの環状C₅、CPD、iso-C₅、C₁およびC₂₋₄のモル炭素である。

20

表2Aおよび表2Bからわかるように、高いWHSVで、ペンタンの80%を超える転化率、および595で環状C₅種に対する40%の選択性を示す。特定の最終生成物ではないが、シクロペンタンおよびシクロペンテンを再循環してCPDを生成することができる。この活性が、各温度で8時間、および650でH₂処理した5時間後、維持されることを図3Aおよび3Bは示す。上で論じたように、この性能は、他の脱水素触媒組成物、アルミナおよびアルミン酸塩より大いに優れている。

30

【0079】

表2A iC5および表2B iC5は、表2Aおよび表2B中で合計として示される個々のiC5成分をさらに明示する。iC5oは、2-メチルブタンおよび3-メチルブタンを含むisoペンタンである。iC5=は、2-メチルブテンおよび3-メチルブテンを含むiso-ペンテンである。iC5==は、2-メチルブタジエンおよび3-メチルブタジエンを含む、iso-ペンタジエンである。これらの結果は、本発明で可能性のあるiso-ペンタジエンが低レベルであることを示す。

追加の比較において、実施例3のZSM-5（Si:Al₂、モル比414:1）/0.5質量%Ptの触媒組成物は、また実施例4においてC₁およびC₂₋₄クラッキング生成物を低い値で生成し、これは、このプロセスに再循環することができない望ましくない副生成物であるが、しかし、分離し、他のプロセスの供給材料または燃料として使用することができる。

40

【0080】

【表 7】

表3A

| 温度(°C) | 転化率(%) C ₅ H ₁₂ | 選択性(C %) | | | | | 収率(C %) | | | | | |
|----------------------------|--|-----------------|-----|----------------|------------------|-----------------|-----------------|-----|----------------|------------------|-----------------|---------------------------------------|
| | | cC ₅ | CPD | C ₁ | C ₂₋₄ | iC ₅ | cC ₅ | CPD | C ₁ | C ₂₋₄ | iC ₅ | cC ₅ : C ₁₋₄ |
| 550 | 77 | 25 | 14 | 1.4 | 11 | 34 | 19 | 11 | 1.1 | 8.6 | 26 | 1.9 |
| 575 | 78 | 33 | 23 | 1.3 | 9.1 | 22 | 26 | 18 | 1.0 | 7.1 | 17 | 3.2 |
| 600 | 82 | 40 | 31 | 1.2 | 8.1 | 11 | 33 | 25 | 1.0 | 6.6 | 9.0 | 4.3 |
| 600, H ₂ 処理後 | 79 | 49 | 37 | 1.2 | 7.7 | 7.2 | 39 | 29 | 0.9 | 6.1 | 5.7 | 5.5 |

10

【 0 0 8 1 】

【表 8】

表3B

| 温度(°C) | 転化率(%) C ₅ H ₁₂ | 選択性(C %) | | | | | 収率(C %) | | | | | |
|----------------------------|--|-----------------|-----|----------------|------------------|-----------------|-----------------|-----|----------------|------------------|-----------------|---------------------------------------|
| | | cC ₅ | CPD | C ₁ | C ₂₋₄ | iC ₅ | cC ₅ | CPD | C ₁ | C ₂₋₄ | iC ₅ | cC ₅ : C ₁₋₄ |
| 550 | 81 | 11 | 7.6 | 0.8 | 15 | 47 | 8.8 | 6.1 | 0.7 | 12 | 38 | 0.7 |
| 575 | 79 | 16 | 13 | 0.8 | 5.7 | 45 | 13 | 10 | 0.6 | 4.5 | 36 | 2.5 |
| 600 | 74 | 19 | 16 | 0.9 | 6.6 | 33 | 14 | 12 | 0.7 | 4.8 | 24 | 2.5 |
| 600, H ₂ 処理後 | 77 | 28 | 24 | 0.6 | 5.8 | 34 | 22 | 18 | 0.5 | 4.5 | 26 | 4.3 |

20

【 0 0 8 2 】

表 3 A および表 3 B は、温度（各温度で 8 時間にわたる平均値）を変えて、0.5 g の Z S M - 5 (S i : A l₂、モル比 4 1 4) / 1.0 % P t、5.0 p s i a (3 5 k P a - a) の C₅H₁₂、1 : 1 モルの H₂ : C₅、1 4 . 7 W H S V、合計 4 5 p s i a (3 1 0 k P a - a) での、n - ペンタンの転化率、ならびに環状 C₅、C P D、C₁および C₂₋₄クラッキング生成物の選択性 / 収率ならびに異性化した C₅を示す。表 3 A において、ナトリウム含有率は、触媒組成物の質量に対して 0.20 質量%である。表 3 B において、ナトリウム含有率は、触媒組成物の質量に対して 0.02 質量%である。これらの表において、選択性および収率は、形成された炭化水素のそれぞれの環状 C₅、C P D、C₁および C₂₋₄に対して炭素百分率基準で表す。すなわち、炭素選択性は、転化されたペンタン中の炭素の合計モルで除して得られる、それぞれの環状 C₅、C P D、C₁および C₂₋₄のモル炭素である。

30

表 3 A および表 3 B からわかるように、高い W H S V、温度 5 5 0 ~ 6 0 0 で、それぞれ 0.2 および 0.02 % の N a を含む Z S M - 5 / 1.0 % P t 触媒でペンタンのほぼ 8 0 % の転化率を示す。実施例 2 の性能評価と比較して、環状 C₅に対する選択性は低いが、クラッキング生成物に対する選択性は類似している。異性化した C₅生成物に対する選択性は、これらの N a 含有率の低い触媒で著しく高く、ナトリウムまたは他の I 族または I I 族金属化合物を用いる、ブレンステッド酸点滴定に対する必要性を指し示す。

40

【 0 0 8 3 】

図 3 A および 3 B は、様々な温度で、H₂のストリッピング前後に、0.5 g の Z S M - 5 (4 0 0 : 1) / 0.5 % の P t に対し、5.0 p s i a (3 5 k P a - a) の C₅H₁₂、1 : 1 モルの H₂ : C₅の条件で、1 4 . 7 W H S V、合計 4 5 p s i a (3 1 0 k P a - a) での環状 C₅の収率を示す。

50

比べると、Pt/Sn-ZSM-5の触媒組成物は、新鮮な触媒組成物についての環状C₅種に対してn-ペンタンの36%の転化率と23%の選択性を示し、650でH₂をストリップングした後、環状生成物に対する選択性が大幅に低減した。これは、上記と同様、触媒組成物の望ましくない老化を実証する。

【0084】

(実施例5)

ゼオライトの合成(モル比約50/1のSiO₂/Al₂O₃)

モル比約60/1のSi/Al₂を有する合成混合物を、DI水、50%のNaOH溶液、43%のアルミン酸ナトリウム溶液、テトラプロピルアンモニウム臭化物溶液、ZSM-5種結晶およびUltrasil PM(商標)変性シリカから調製した。これらの成分を5のバケツ容器中で混合し、次いで、混合後5ガロンのオートクレーブに装填した。

10

【0085】

混合物を230°F(110)350rpmで72時間混合し反応させた。得られた反応スラリーを取り出し、5ガロンのバケツ容器に保管した。合成したままの物質のXRDパターン(図示せず)は、ZSM-5トポロジーの典型的な純粋な相を示す。合成したままの物質のSEM(図示せず)は、物質が<0.05μmの寸法を有する小さな結晶の混合物で構成されていることを示した。得られたZSM-5結晶は、モル比約50/1のSiO₂/Al₂O₃、約0.6質量%のNa%、総表面積(SA)/(ミクロポアSA+メゾポアSA)475(393+82)m²/gを有していた。

20

【0086】

(実施例6)

ZSM-5(50:1)/1.052%のPt触媒組成物の性能評価

実施例5の上記の物質を窒素中900°F(482)で6時間か焼した。冷却後、初期湿潤によって硝酸ナトリウム水溶液に試料を含浸して、誘導結合プラズマ(ICP)によって測定して、1.47質量%のナトリウムレベルにした。試料を窒素中で900°F(482)に再加熱し、3時間保持した。次いで、雰囲気徐徐に変化させ、4段階で1.1、2.1、4.2および8.4%の酸素に増加させた。各段階の後に30分保持した。温度を1000°F(540)に上げ、酸素含有率は16.8%に増加し、物質は1000°F(540)で6時間保持した。冷却後に、蛍光X線分析(XRF)によって測定して1.052質量%のPtを、初期湿潤含浸によってテトラアミン白金水酸化物の水溶液を使用して加えた。触媒を空气中室温で2時間、次いで250°F(121)で乾燥し、空气中610°F(320)で1時間か焼した。

30

【0087】

次いで、触媒組成物を、n-ペンタン、H₂および残部Heの供給原料を用いて、典型的には550~600、5.0psia(35kPa-a)のC₅H₁₂、1.0モルのH₂:C₅H₁₂、14.7時間⁻¹WHSVおよび合計30psig(207kPa)で性能について試験した。

【表 9】

表4

| 温度 (°C) | 転化 率(%) | 選択性(C %) | | | | | 収率(C %) | | | | | |
|----------------------------|------------|-----------------|-----|----------------|------------------|-----------------|-----------------|-----|----------------|------------------|-----------------|---------------------------------------|
| | | cC ₅ | CPD | C ₁ | C ₂₋₄ | iC ₅ | cC ₅ | CPD | C ₁ | C ₂₋₄ | iC ₅ | cC ₅ : C ₁₋₄ |
| 550 | 65 | 31 | 19 | 1.3 | 7.4 | 25 | 20 | 12 | 0.9 | 5.0 | 13 | 3.4 |
| 575 | 62 | 45 | 32 | 1.3 | 7.1 | 9.4 | 28 | 19 | 0.8 | 4.4 | 4.9 | 5.3 |
| 600 | 58 | 52 | 41 | 1.5 | 8.0 | 3.8 | 30 | 24 | 0.9 | 4.6 | 1.7 | 5.5 |
| 600, H ₂ 処理後 | 45 | 48 | 39 | 1.1 | 6.4 | 2.2 | 23 | 18 | 0.5 | 3.0 | 0.7 | 6.4 |

10

実施例 2 および 6 は、好都合な選択性および安定性を有する非環状 C₅ の環状 C₅ への転化を行う、Si : Al の幅広い範囲にわたる MFI アルミノシリケート上の Pt の能力を実証する。

【0088】

(実施例 7)

ゼオライトの合成 (モル比約 498 / 1 の SiO₂ / Al₂O₃)

約 22% の固体を有する混合物を、DI 水 8,800 g、50% の NaOH 溶液 600 g、43% のアルミン酸ナトリウム溶液 26 g、n-プロピルアミン 100% 溶液 730 g、ZSM-5 種結晶 40 g、および Ultrasil PM (商標) 変性シリカ 3,190 g から調製し、5 ガロンのバケツ容器中で混合し、次いで、混合後 5 ガロンのオートクレーブに装填した。混合物は以下のモル組成を有していた：

SiO₂ / Al₂O₃ 約 470
H₂O / SiO₂ 約 12.1
OH / SiO₂ 約 0.16
Na / SiO₂ 約 0.16
n-PA / Si 約 0.25。

混合物を 230 °F (110) 350 rpm で 48 時間混合し反応させた。得られた反応スラリーを取り出し、5 ガロンのバケツ容器に保管した。合成したままの物質の XRD パターン (図示せず) は、ZSM-5 トポロジーの典型的な純粋な相を示した。合成したままの物質の SEM (図示せず) は、物質が約 1 ~ 2 μm の寸法の大きな結晶の混合物で構成されていることを示した。得られた ZSM-5 結晶は、モル比約 498 の SiO₂ / Al₂O₃、約 0.37 質量% の Na%、468 (422 + 45) m² / g の総表面積 (SA) / (マイクロポア SA + メゾポア SA) を有していた。

【0089】

(実施例 8)

白金含有率を変化させた ZSM-5 (498 : 1) 触媒組成物の性能評価

実施例 7 の上記物質を、以下の手順に従って白金含有率を変化させた 4 種の触媒組成物を形成するために使用した。最初に、それらを窒素中 900 °F (482) で 6 時間か焼した。冷却後、試料を窒素中で 900 °F (482) に再加熱し、3 時間保持した。次いで、雰囲気を変化させ、4 段階で 1.1、2.1、4.2 および 8.4% の酸素に増加させた。各段階の後に 30 分間保持した。温度を 1000 °F (540) に上げ、酸素含有率は 16.8% に増加し、そして、物質は 1000 °F (540) で 6 時間保持した。冷却後に、ICP によって測定して望ましい白金装填率 (第 1 の組成物に 0.5 質量%、第 2 の組成物に 0.2 質量%、第 3 の組成物に 0.1 質量%、および第 4 の組成物に 0.06 質量%) を、初期湿潤含浸によってテトラアミン白金水酸化物の水溶液を使用して加えた。触媒を空気中室温で、次いで 250 °F (121) で乾燥し、空気中 660 °F (350) で 3 時間か焼した。

50

次いで、触媒組成物を、n - ペンタン、 H_2 および残部Heの供給原料を用いて、典型的には575、5.0 psia (35 kPa - a)の C_5H_{12} 、1.0モルの $H_2 : C_5H_{12}$ 、14.7時間 $^{-1}$ WHSVおよび合計30 psig (207 kPa)で性能について試験した。性能の結果は表5に示し、また算出したサイト時間収率値である「STY cC5」値を含む(すなわち、cC5のモル/Ptのモル/秒)。

【0090】

【表10】

表5

| 触媒 | 転化率(%) | 選択性(C%) | | | | | 収率(C%) | | | | | STY | |
|---------|--------|-------------|-----------------|-----|----------------|------------------|-----------------|-----------------|-----|----------------|------------------|-----|-----------------|
| | | C_5H_{12} | cC ₅ | CPD | C ₁ | C ₂₋₄ | iC ₅ | cC ₅ | CPD | C ₁ | C ₂₋₄ | | iC ₅ |
| 0.5%Pt | 85 | 46 | 31 | 3.4 | 20 | 4.5 | 39 | 26 | 2.9 | 17 | 2.9 | 2.0 | 0.9 |
| 0.2%Pt | 73 | 42 | 29 | 1.4 | 11 | 3.0 | 31 | 21 | 1.1 | 8.0 | 1.6 | 3.4 | 1.7 |
| 0.1%Pt | 64 | 31 | 22 | 0.8 | 6.6 | 2.0 | 20 | 14 | 0.5 | 4.3 | 0.8 | 4.1 | 2.2 |
| 0.06%Pt | 45 | 20 | 16 | 0.5 | 4.4 | 1.6 | 9.2 | 7.4 | 0.2 | 2.0 | 0.2 | 4.1 | 1.8 |

10

【0091】

実施例8は、好都合な選択性を有する非環状 C_5 の環状 C_5 への転化を行う、Ptの幅広い装填範囲にわたってMFIアルミノシリケート上のPtの能力を実証する。STY値は、装填率が減少するにつれてPtの効率が增加することを実証する。この傾向は、最低のPt装填率には有効でないように見えるが、しかし、それは、反応の順次の性質(すなわち脱水素反応に続く環化)および非常に低いPt装填率で反応器中の触媒の量が不十分であることによるものである。非常に低いPt装填の触媒はなお利用することができるが、しかし、より低いWHSVで運転される必要がある。

20

【0092】

特定の実施形態および特色を、一組の上限值および一組の下限值を用いて記載してきた。特に断らない限り、任意の下限から任意の上限までの範囲が企図されることは認識されるべきである。特定の下限、上限および範囲は、以下の1つまたは複数の特許請求の範囲に見られる。すべての数値は、当業者が予想するような実験誤差および変動を考慮している。

30

【0093】

いかなる優先権書類および/または試験手順も含む、本明細書に記載された文書はすべて、本文と矛盾しない限り、参照によって本明細書に組み込まれる。前述の全体的な記載および特定の実施形態から明らかのように、本発明の形態が図示され記載されたが、本発明の趣旨および範囲から離れることなく、様々な変更を行うことができる。したがって、本発明がそれによって限定されることは意図されない。同様に、用語「含む(comprising)」は、用語「含む(including)」と同義であると考えられる。同様に、組成物、方法、製造手法、または要素もしくは要素群が、移行句「含む(comprising)」を伴って先行する場合は常に、また、「~から本質的になる」、「~からなる」、「~からなる群から選択される」または「~である」という移行句を伴う、同じ組成物、方法、製造手法または要素もしくは要素群が、前記の組成物、方法、製造手法、または要素もしくは要素群の同じ記載に先行すること、および逆もまた真なることを本発明者らは企図することが理解される。

40

【 図 1 】

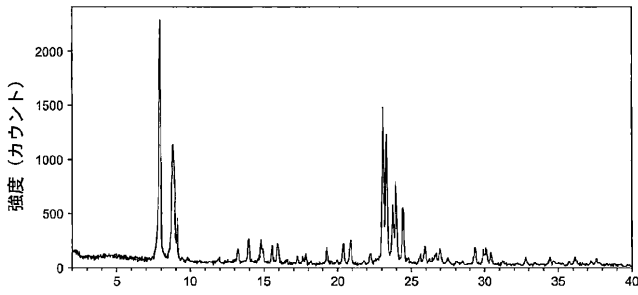


FIG. 1

【 図 2 】

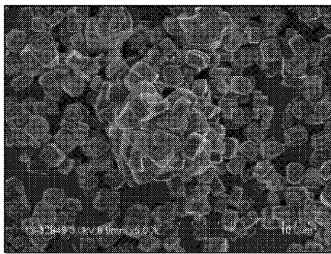


FIG. 2

【 図 3 A 】

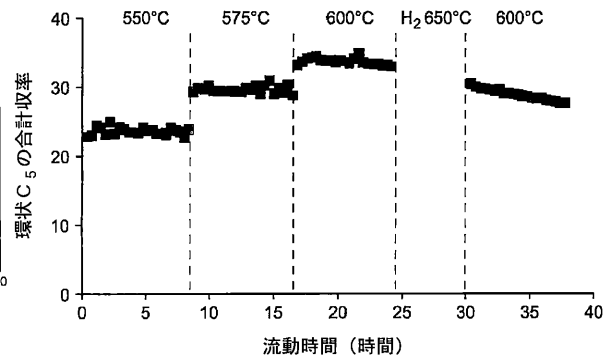


FIG. 3A

【 図 3 B 】

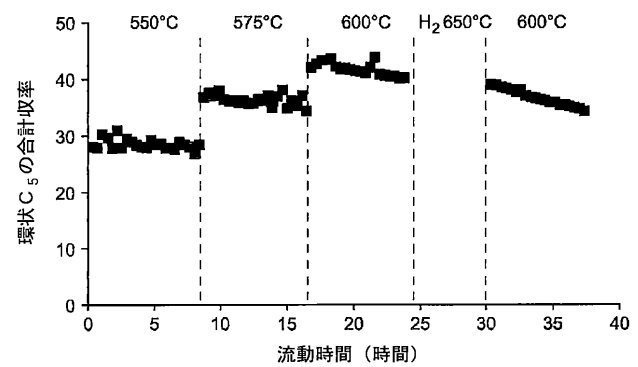


FIG. 3B

【 手続補正書 】

【 提出日 】平成30年5月2日(2018.5.2)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】全文

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

非環状C₅供給材料を、環状C₅化合物を含む生成物に転化する方法であって、非環状C₅転化条件下、触媒組成物の存在下で前記供給材料および任意で水素を接触させて前記生成物を形成するステップを含み、前記触媒組成物は、1族アルカリ金属および/または2族アルカリ土類金属と組み合わせて、微孔質結晶性アルミノシリケート、10族金属、および任意で11族金属を含む、方法。

【 請求項 2 】

前記非環状C₅供給材料が、ペンタン、ペンテン、ペンタジエン、およびそれらの2種以上の混合物を含む、請求項1に記載の方法。

【 請求項 3 】

前記触媒組成物が、触媒組成物の質量に対して0.005質量%～10質量%の範囲の10族金属含有率を有する、請求項1または2に記載の方法。

【 請求項 4 】

前記10族金属が、白金であり、前記11族金属が銅または銀である、請求項1から3までのいずれか1項に記載の方法。

【 請求項 5 】

前記非環状C₅転化条件が、少なくとも450～650の温度を含み、前記任意の

水素共供給原料の非環状C₅供給材料に対するモル比が、0.01～3の範囲にあり、前記非環状C₅供給材料が、反応器入口で3psia～100psia(21～689kPa)の範囲の分圧を有し、前記非環状C₅供給材料が、1時間⁻¹～50時間⁻¹の範囲の毎時質量空間速度を有する、請求項1から4までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

前記1族アルカリ金属および/または前記2族アルカリ土類金属が、酸化物として存在する、請求項1から5までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

前記1族アルカリ金属が、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、およびそれらの2種以上の混合物からなる群から選択され、ならびに/または、前記2族アルカリ土類金属が、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、およびそれらの2種以上の混合物からなる群から選択される、請求項1から6までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

前記微孔質結晶性アルミノシリケートが、3～12の範囲の拘束指数を有する、請求項1から7までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

前記微孔質結晶性アルミノシリケートが、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、ZSM-50、ZSM-57、ZSM-58、MCM-22ファミリー物質、およびそれらの2種以上の混合物からなる群から選択される、請求項1から8までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

前記微孔質結晶性アルミノシリケートが、25を超えるSiO₂/Al₂O₃モル比を有する、請求項1から9までのいずれか1項に記載の方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2016/056022

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

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

2. Claims Nos.: 27,28
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Each of claims 27 and 28 refers to a multiple dependent claim which is not drafted in accordance with the third sentence of PCT Rule 6.4(a).

3. Claims Nos.: 4, 6-19, 23-26
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

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

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

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

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

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

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2016/056022

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|--|---|
| C07C 5/333(2006.01)i, C07C 13/15(2006.01)i, C07C 9/15(2006.01)i, B01J 29/42(2006.01)i, B01J 38/10(2006.01)i, C07C 2/50(2006.01)i | | |
| 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) C07C 5/333; C07C 5/00; C07C 5/31; C07C 85/11; C07C 13/15; C07C 9/15; B01J 29/42; B01J 38/10; C07C 2/50 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & google & keywords: acyclic C5, feedstock, conversion, cyclic C5 compounds, catalyst composition, a microporous crystalline aluminosilicate, Group 10 metal, Group 1 alkali metal, Group 2 alkaline earth metal, Group 11 metal | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | FEL' DBLYUM, V. SH. et al., "Cyclization and dehydrocyclization of C5 hydrocarbons over platinum nanocatalysts and in the presence of hydrogen sulfide." Doklady Chemistry, 2009, vol. 424, part 2, pages 27-30 See pages 27-29; and table 1. | 1-3, 5, 20-22 |
| A | US 3631209 A (FRECH, K. J. et al.) 28 December 1971 See claims 1-8. | 1-3, 5, 20-22 |
| A | US 2438402 A (KENNEDY, R. M. et al.) 23 March 1948 See claims 1-5. | 1-3, 5, 20-22 |
| A | US 5283385 A (DESSAU, R. M.) 01 February 1994 See abstract; and claims 1-9. | 1-3, 5, 20-22 |
| A | US 4246202 A (CIHONSKI, J. L.) 20 January 1981 See abstract; and claims 1-5. | 1-3, 5, 20-22 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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 application or patent 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 "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 26 January 2017 (26.01.2017) | | Date of mailing of the international search report 26 January 2017 (26.01.2017) |
| Name and mailing address of the ISA/KR International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578 | | Authorized officer CHO, Han Sol Telephone No. +82-42-481-5580 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2016/056022

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|---|--|
| US 3631209 A | 28/12/1971 | None | |
| US 2438402 A | 23/03/1948 | None | |
| US 5283385 A | 01/02/1994 | EP 0387289 A1 EP 0387289 B1 EP 0393099 A1 EP 0393099 B1 JP 03-502810 A JP 2579015 B2 US 4822942 A US 4830729 A US 4839027 A US 4849567 A US 4868145 A US 4886926 A US 4922050 A US 4931416 A US 4935566 A US 4982028 A US 4990710 A US 5013423 A US 5192728 A US 5284986 A US 5304694 A WO 89-04818 A1 WO 89-04860 A1 | 19/09/1990 08/09/1993 24/10/1990 23/02/1994 27/06/1991 05/02/1997 18/04/1989 16/05/1989 13/06/1989 18/07/1989 19/09/1989 12/12/1989 01/05/1990 05/06/1990 19/06/1990 01/01/1991 05/02/1991 07/05/1991 09/03/1993 08/02/1994 19/04/1994 01/06/1989 01/06/1989 |
| US 4246202 A | 20/01/1981 | None | |

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA

(74) 代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74) 代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74) 代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74) 代理人 100111796

弁理士 服部 博信

(74) 代理人 100137626

弁理士 田代 玄

(72) 発明者 イアチーノ ラリー エル

アメリカ合衆国 テキサス州 77586 シーブルック メナード アベニュー 2409

(72) 発明者 ベダード ジェレミー ダブリュー

アメリカ合衆国 テキサス州 77058 ヒューストン ヒース ホロー ウェイ 16806

(72) 発明者 ライ ウェニー エフ

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08807 ブリッジウォーター ベルリヴ コート 656

(72) 発明者 カー ロバート ティー

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08829 ハイ ブリッジ ウィンタービュー ロード 8

(72) 発明者 チェン ジェーン シー

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 18017 ベスレヘム レゾリューション ドライヴ 1121

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA11 BA07A BA07B BB04A BB04B BC01A BC02A BC02B BC03A

BC04A BC05A BC06A BC08A BC09A BC10A BC11A BC12A BC13A BC30A

BC31A BC32A BC65A BC69A BC75A BC75B CB07 CB38 CB65 CC01

DA06 DA08 EB18Y EC03Y EC25 FA01 FA02 FC08 ZA01A ZA11A

ZA11B ZA12A ZA13A ZA16A ZA22A ZA43A ZB03 ZB07 ZB08 ZB09

ZC04 ZC09 ZD06 ZF05A ZF05B ZF07A

4H006 AA02 AC28 BA26 BA71 BC10 BC11 DA12

4H039 CA29 CA40