

(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2005-516768

(P2005-516768A)

(43) 公表日 平成17年6月9日(2005.6.9)

(51) Int.Cl.⁷

B01J 29/85

B01J 37/00

C07C 1/20

F 1

B01J 29/85

B01J 37/00

C07C 1/20

テーマコード(参考)

4 G 06 9

4 G 16 9

4 H 00 6

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2003-567571 (P2003-567571)
 (86) (22) 出願日 平成14年10月24日 (2002.10.24)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年9月17日 (2004.9.17)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2002/034085
 (87) 國際公開番号 WO2003/068395
 (87) 國際公開日 平成15年8月21日 (2003.8.21)
 (31) 優先権主張番号 10/052,058
 (32) 優先日 平成14年1月17日 (2002.1.17)
 (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】分子篩触媒を製造する方法

(57) 【要約】

分子篩触媒粒子を製造する方法が開示されている。乾燥された分子篩触媒粒子がその触媒を製造するために用いられる。乾燥された分子篩触媒粒子を水性溶液中に入れ、攪拌してスラリーを生成する。そのスラリーを乾燥して分子篩触媒粒子を製造する。任意に、そのスラリーから製造された、乾燥された分子篩触媒粒子をか焼する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

- a) 第一の乾燥された分子篩触媒を提供する工程、
- b) 第一の乾燥された分子篩触媒を水と配合させ、水 - 触媒組成物を生成する工程、
- c) 水 - 触媒組成物を混合してスラリーを生成する工程及び
- d) 前記スラリーを乾燥させ、第二の乾燥させた分子篩触媒の粒子を生成する工程を含む、分子篩触媒粒子を生成する方法。

【請求項 2】

- b) において用いられる水が、少なくとも 95 重量%、好ましくは少なくとも 97 重量%、最も好ましくは少なくとも 98 重量% の水を含有する、請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 3】

- b) において用いられる水が分子篩粒子を実質的に含有しない、請求項 1 又は請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

第一の乾燥された分子篩触媒がテンプレート物質を含有する、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 請求項に記載の方法。 20

【請求項 5】

テンプレートが、トリエチルアミン、シクロヘキシリルアミン、ピペリジン、ジプロピルアミン、ピリジン、イソプロピルアミン、テトラエチルアンモニウム塩及びそれらの混合物から成る群から選ばれる、請求項 4 に記載の方法。 20

【請求項 6】

第一の乾燥された分子篩触媒が触媒粒子を含有する、請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 請求項に記載の方法。

【請求項 7】

水 - 触媒組成物が、c) において得られるスラリーが第一の乾燥した分子篩触媒組成物に含有する粒子よりも小さい粒子を含有する、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

e) 前記の第二の乾燥された分子篩触媒の粒子をか焼する工程をさらに含む、請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 請求項に記載の方法。 30

【請求項 9】

第一の乾燥された分子篩触媒の粒度が、か焼後、その粒子の少なくとも 10 重量% が 20 μm 以下の平均粒径を有するような粒度である、請求項 6 乃至 請求項 8 のいずれか 1 請求項に記載の方法。

【請求項 10】

第一の乾燥された分子篩触媒の粒度が、か焼後、その粒子の 10 重量% より多くが 10 μm 以下の平均粒径を有するような粒度である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

第一の乾燥された分子篩触媒の粒度が、か焼後、その粒子の 5 重量% より多くが 250 μm 以上の平均粒径を有するような粒度である、請求項 6 乃至 請求項 8 のいずれか 1 請求項に記載の方法。 40

【請求項 12】

第一の乾燥された分子篩触媒粒子の少なくとも一部が破断するように、第一の乾燥された分子篩触媒を水と配合させることを混合下で行う、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

第一の乾燥された分子篩触媒と配合される前に、水が実質的に中性の pH である、請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 請求項に記載の方法。

【請求項 14】

スラリーが、10 r p m において No. 3 スピンドルを有する Brookfield (ブルックフィールド) L V - D V E 粘度計を用いて測定された 100 cP 乃至 9,000 cP の粘度を有する、請求項 1 乃至 13 のいずれか 1 請求項に記載の方法。 50

【請求項 15】

c)において生成されるスラリーが、10重量%乃至75重量%の固体含量を有する、請求項1乃至14のいずれか1請求項に記載の方法。

【請求項 16】

e)において得られる分子篩触媒粒子が、1重量%/時間以下の、好ましくは0.7重量%/時間以下の、最も好ましくは0.3重量%/時間以下の、E M A R Iを有する、請求項8乃至15のいずれか1請求項に記載の方法。

【請求項 17】

e)において得られる分子篩触媒粒子が、その粒子の50重量%が $30\text{ }\mu\text{m}$ より大きく $150\text{ }\mu\text{m}$ より小さい直径を有するような粒度を有する、請求項8乃至請求項16のいずれか1請求項に記載の方法。 10

【請求項 18】

d)におけるスラリーを乾燥することが噴霧乾燥による、請求項1乃至17のいずれか1請求項に記載の方法。

【請求項 19】

第一の乾燥された分子篩触媒がシリコアルミノ磷酸塩分子篩を含有する、請求項1乃至18のいずれか1請求項に記載の方法。

【請求項 20】

シリコアルミノ磷酸塩分子篩が、S A P O - 1 8、S A P O - 3 4、S A P O - 3 5、S A P O - 4 4、S A P O - 5 6、A L P O - 1 8 及びA L P O - 3 4、それらの金属含有分子篩並びにそれらの混合物から成る群から選ばれる、請求項19に記載の方法。 20

【請求項 21】

シリコアルミノ磷酸塩分子篩が、S A P O - 1 8、S A P O - 3 4、A L P O - 3 4 及びA L P O - 1 8、それらの金属含有分子篩並びにそれらの混合物から成る群から選ばれる、請求項20に記載の方法。

【請求項 22】

シリコアルミノ磷酸塩分子篩が、C H A、A E I、又はC H AとA E Iの組み合わせの骨組種を有するシリコアルミノ磷酸塩分子篩から成る群から選ばれる、請求項21に記載の方法。

【請求項 23】

第一の乾燥された分子篩触媒が、水和アルミナ、シリカ及び/又は他の無機酸化物ゾルから成る群から選ばれるバインダーを含有する、請求項1乃至22のいずれか1請求項に記載の方法。 30

【請求項 24】

バインダーがアルミニウムクロロヒドレートである、請求項23に記載の方法。

【請求項 25】

第一の乾燥された分子篩触媒が、クレー、クレー種組成物及びそれらの混合物から成る群から選ばれる充填剤を含有する、請求項1乃至24のいずれか1請求項に記載の方法。

【請求項 26】

(i)分子篩、バインダー及び水を含有する組成物を混合する工程、 40

(i i)その組成物を乾燥して第一の乾燥された分子篩触媒を生成する工程、

(i i i)工程(i i)において得られる第一の乾燥された分子篩を、1乃至25のいずれか1請求項に記載の方法において用いる工程

を含む、望ましくない性質を有する分子篩触媒粒子を再循環させる方法。

【請求項 27】

触媒粒子がか焼に付された後に、0.7重量%/時間以下の、好ましくは0.3重量%/時間以下の、E M A R Iを有する触媒粒子を含有する、か焼された分子篩触媒組成物。

【請求項 28】

少なくとも一つのオキシジェネートを含有する供給原料を請求項27に記載の分子篩触媒組成物又は請求項1乃至25のいずれか1請求項に記載の方法により生成される分子篩触

媒粒子と接触させる工程を含む、オレフィン生成物を生成する方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な記載】

【0001】

発明の分野

本発明は、分子篩触媒を製造する方法に関する。特に、本発明は、乾燥された分子篩触媒粒子から分子篩触媒を製造する方法に関する。

【0002】

発明の背景

分子篩は一般的に、ゼオライトとして知られている物質の種類に属する結晶質アルミニウム酸塩又は結晶質アルミニウム磷酸塩又は結晶質シリコアルミニウム磷酸塩から構成されるミクロ細孔構造である。分子篩は、通常は、テンプレートとしても知られる構造指示剤として一つ又はいくつかの有機アミン又は第四アンモニウム塩の存在下で、珪素含有化合物及び/又はアルミニウム含有化合物及び/又は磷酸含有化合物の反応性供給源を含有する反応混合物から、熱水結晶化により製造され得る。

【0003】

分子篩触媒は、分子篩成分より大きな粒子を形成するために一緒に結合された分子篩粒子から構成される組成物である。分子篩触媒粒子は、又、バインダー、クレーのような充填剤、及び任意に稀土金属酸化物、遷移金属酸化物又は貴金属成分のような他の触媒的に活性な作用剤のような他の成分を含有する。

【0004】

分子篩触媒粒子を製造するための従来の方法には、分子篩及びバインダー、並びに充填剤及び他の触媒成分のような他の任意の成分を混合する方法が含まれる。その混合物は、典型的には、溶液において攪拌され、スラリーを生成し、そのスラリーは乾燥されて分子篩触媒を生成する。乾燥の後に、粒子はか焼されて、触媒粒子を活性化させると同様に硬化させる。

【0005】

例えば、PCT公開WO99/21651には、分子篩触媒を製造する方法が記載されている。その方法は、分子篩と、溶液において製造され、2乃至10のpHに維持されたアルミナゾルを混合する工程を含む。次に、その混合物を噴霧乾燥し、か焼する。そのか焼された生成物は、比較的硬い、すなわち、摩耗抵抗であると報告されている。

【0006】

米国特許第6,153,552号には、分子篩触媒を製造する他の方法が記載されている。その触媒は、バインダー物質として珪素含有酸化物ゾル、及び分子篩物質を混合することにより製造される。その混合物のpHは噴霧乾燥の前に調整される。噴霧乾燥の後に、触媒物質をか焼して、比較的硬い、すなわち、摩耗抵抗性であると報告されている最終触媒生成物を生成する。

【0007】

分子篩触媒の製造中に、望ましくない摩耗抵抗性又は望ましくない粒度性のような望ましくない性質を有する触媒粒子が製造され得る。そのような触媒粒子を廃棄するのではなく、その触媒粒子を、使用者又は製造者に容認される性質を備えるように再製造するか又は再循環させる方法を見出すことが有利である。

【0008】

発明の概要

本発明は、ある望ましくない性質を有する触媒粒子から分子篩触媒粒子を製造する方法を提供する。本質において、本発明は、使用者又は製造者に容認される性質を備えるために分子篩触媒を再製造するか又は再循環させるか又は再生することを提供する。

【0009】

一つの態様では、

- a) 第一の乾燥された分子篩触媒を提供する工程、

10

20

30

40

50

- b) 第一の乾燥された分子篩触媒を水と配合させ、水 - 触媒組成物を生成する工程、
- c) 水 - 触媒組成物を混合してスラリーを生成する工程及び
- d) 前記スラリーを乾燥させ、第二の乾燥させた分子篩触媒の粒子を生成する工程を含む、分子篩触媒粒子を製造する方法が提供される。

【0010】

他の態様では、

- (i) 分子篩、バインダー及び水を含有する組成物を混合する工程、
- (ii) その組成物を乾燥して第一の乾燥された分子篩触媒を生成する工程、
- (iii) 第一の乾燥された分子篩の少なくとも一部を水と配合させ、水 - 触媒組成物を生成する工程、
- (iv) その水 - 触媒組成物を混合し、スラリーを生成する工程、
- (v) そのスラリーを乾燥させ、第二の乾燥させた分子篩触媒の粒子を生成する工程を含む、望ましくない性質を有する分子篩触媒粒子を再循環させる方法が提供される。

10

【0011】

さらに他の態様では第一の乾燥された分子篩触媒を提供すること、第一の乾燥された分子篩触媒が、か焼により、 $250\text{ }\mu\text{m}$ 以上の平均粒径を有する5重量%より多い触媒粒子を有する、か焼された分子篩組成物を生成し、その乾燥された分子篩触媒粒子を水と配合させて、スラリーを生成し、そのスラリーを乾燥させて分子篩触媒組成物を生成する方法が提供される。

【0012】

本発明のすべての態様において、第一の乾燥された分子篩触媒と配合される水は、少なくとも95重量%の水を含有し、及び/又は分子篩粒子を実質的に含有しないことが好ましい。好ましくは、水は、乾燥された分子篩触媒粒子と配合される前に、実質的に中性のpHである。

20

【0013】

第一の乾燥された分子篩触媒は、か焼されておらず、従って、テンプレート物質を含有し得る。好ましくは、テンプレート物質は、トリエチルアミン、シクロヘキシリジン、ピペリジン、ジプロピルアミン、ピリジン、イソプロピルアミン、テトラエチルアンモニウム塩及びそれらの混合物から成る群から選ばれる。

30

【0014】

第一の乾燥された分子篩触媒と水が、第一の乾燥された分子篩触媒の粒子を破断するように混合されるのが好ましい。

【0015】

好ましくは、10 rpmにおいてNo.3スピンドルを有するBrookfield L V - D V E 粘度計を用いて測定された100 cP乃至9,000 cPの粘度、及び10重量%乃至75重量%の固体含量を有するスラリーが形成される。

【0016】

次にそのスラリーを乾燥させ、第二の乾燥された分子篩触媒の粒子を生成する。好ましくは、乾燥は噴霧乾燥による。

【0017】

第二の乾燥させた分子篩触媒の粒子は、か焼に付され得る。好ましくは、e)において得られた分子篩触媒粒子は、1重量%/時間以下の、好ましくは0.7重量%/時間以下の、最も好ましくは0.3重量%/時間以下の、EMARIを有し、及び/又はその粒子の50重量%が $30\text{ }\mu\text{m}$ より大きく $150\text{ }\mu\text{m}$ より小さい直径を有するような粒度を有する。

40

【0018】

第一の乾燥された分子篩触媒は、好ましくはシリコアルミノ磷酸塩分子篩、より好ましくは、S A P O - 1 8、S A P O - 3 4、S A P O - 3 5、S A P O - 4 4、S A P O - 5 6、A L P O - 1 8及びA L P O - 3 4、及びそれらの金属含有分子篩並びにそれらの混合物から成る群から選ばれるシリコアルミノ磷酸塩分子篩、さらにより好ましくは、S

50

A P O - 1 8 、 S A P O - 3 4 、 A L P O - 3 4 、 A L P O - 1 8 、 及びそれらの金属含有分子篩並びにそれらの混合物から成る群から選ばれるシリコアルミノ磷酸塩分子篩を含む。他の態様では、第一の乾燥された分子篩触媒は、 C H A 、 A E I 、又は C H A と A E I 骨組種の組み合わせを有するシリコアルミノ磷酸塩分子篩から成る群から選ばれる。

【 0 0 1 9 】

第一の乾燥された分子篩触媒は、又、水和アルミナ、シリカ及び／又は他の無機酸化物ゾルから成る群から選ばれるバインダー及び／又はクレー、クレー種組成物及びそれらの混合物から成る群から選ばれる充填剤を含有し得る。

【 0 0 2 0 】

本発明は又、触媒粒子がか焼に付された後に、 0 . 7 重量 % / 時間以下の、好ましくは 0 . 3 重量 % / 時間未満の、 E M A R I を有する、触媒粒子を含有するか焼された分子篩触媒組成物に関する。
10

【 0 0 2 1 】

本発明の方法により製造される分子篩触媒は、少なくとも一つのオキシジェネートを含有する供給原料のオレフィンへの変換のための有用な触媒である。

【 0 0 2 2 】

発明の詳細な記載

本発明は、分子篩触媒粒子を製造する方法を提供する。その方法は、第一の乾燥された分子篩触媒を水と配合させ、水 - 触媒組成物を生成すること、その水 - 触媒組成物からスラリーを生成すること、及び前記スラリーを乾燥させ、第二の乾燥させた分子篩触媒を生成することにより行われる。その方法は、特に、乾燥させた又は実質的に乾燥させた又は部分的に乾燥させた、分子篩触媒の再製造、再循環又は再生を提供し、使用者又は製造者にとって容認できる性質を有する触媒粒子を生成する。そのような性質は、通常、乾燥された分子篩触媒がか焼された後に観察される。それらの性質には、容認できる粒度、粒度分布、粒子密度及び粒子硬度が含まれる。
20

【 0 0 2 3 】

本発明により、第一の乾燥された分子篩触媒を水と配合させ、水 - 触媒組成物を生成する。第一の乾燥された分子篩触媒と配合される水は、本質的に純粋な水、すなわち、少なくとも 9 5 重量 % の水、好ましくは少なくとも 9 7 重量 % の水、より好ましくは少なくとも 9 8 重量 % の水を含有する水である。水は、任意に、 5 重量 % 未満しか、好ましくは 3 重量 % 未満しか、より好ましくは 2 重量 % 未満しか、他の化合物を含有しない。そのような化合物の非限定的な例には、アルコール類、アルデヒド類、エステル類、エーテル類、塩類、可溶性カーボネート、酸化物、水酸化物、酸、塩基、水溶性ポリマーが含まれる。しかし、好ましくは、水は、そのような付加的な成分を可能な限り少なく含有しなくてはならない。いずれにしても、第一の乾燥された分子篩触媒組成物が配合される水は、分子篩粒子を本質的に含有せず、すなわち、その水は、 1 重量 % 未満の分子篩しか含有しない。
30

【 0 0 2 4 】

第一の乾燥された分子篩触媒を水と配合させることにおいて、添加の順序は重要ではない。第一の乾燥された分子篩触媒を水に添加し得るか、水を第一の乾燥された分子篩触媒に添加し得るか、又は水と第一の乾燥された分子篩触媒が同時に配合され得る。
40

【 0 0 2 5 】

水 - 触媒組成物は、第一の乾燥された分子篩触媒の粒子と水を含有する。任意に、他の成分も水 - 触媒組成物に添加し得る。しかし、水 - 触媒組成物は、第一の乾燥された分子篩触媒において初めに存在する分子篩以外の分子篩を含有しない。従って、本発明の方法は、再循環された分子篩触媒粒子が、付加的な分子篩を含有するスラリーと混合される他の触媒再循環法とは異なる。そのような他の方法では、再循環プロセス中に生成された水 - 触媒組成物は、他の分子篩を含有しており、すなわち、最初に存在しなかった分子篩が再循環された触媒粒子中に存在する。

【 0 0 2 6 】

50

第一の乾燥された分子篩触媒は、一緒に結合されて個々の分子篩粒子よりも大きい触媒粒子を生成する分子篩粒子を含有する触媒粒子から構成される。その分子篩触媒粒子は又、クレーのような充填剤及び他の触媒的に活性な作用剤、例えば金属化合物のような他の成分を含み得る。

【0027】

第一の乾燥された分子篩触媒は、その企図される用途には適さなくする性質を有する。本発明は、そのような望ましくない分子篩触媒を再循環又は再生し、望ましい性質を有する新しい分子篩触媒を生成する方法を提供する。

【0028】

本発明の目的のために、乾燥されたとは、分子篩触媒を生成するために用いられる混合物が乾燥単位装置又は生成単位装置において熱に付されたが、か焼されていないことを意味する。乾燥されたとは、又、触媒の配合とも呼ばれる製造の間に用いられる液体の少なくとも一部が除去されることを意味する。次に、本発明の方法は、製造のために用いられる液体が、部分的に、実質的に又は全部、除去される分子篩触媒組成物とともに用いられ得る。

【0029】

そのような乾燥後に、分子篩は、分子篩の製造中に用いられる指示分子(テンプレート)をさらに含有し得る。本明細書において用いられるように、乾燥は、か焼を含まない。か焼は、本質的には、乾燥プロセスの温度よりも高温で行う燃焼プロセスである。か焼プロセスは、好ましくは酸素含有気体の存在下で、約200乃至約900、好ましくは約250乃至約850、より好ましくは約300乃至約800、の温度において行われる。

【0030】

乾燥された分子篩触媒が容認できる性質又は容認できない性質を有することを決定するために、分子篩触媒の一部をか焼して、一つ以上の性質を決定することが通常必要である。か焼された触媒のその部分が一つ以上の望ましくない性質を示す場合、その乾燥された、しかし、か焼されていない、触媒の残りの部分を水と配合させて水・触媒組成物を生成する。水・触媒組成物を混合してスラリーを生成する。次に、そのスラリーを乾燥させて、いわゆる第二の触媒粒子を生成する。次に、この物質の試料をか焼し得て、望ましい性質のために再試験し得る。望ましい性質が得られたら、次に、望ましい場合、第二の乾燥された触媒の残りをか焼し得る。一つ以上の性質がなお達成されない場合、そのプロセス工程を、満足する試験結果が得られるまで繰り返し、望ましい場合、乾燥された触媒の残りをか焼し得る。本発明は、このように、触媒製造法をモニターし、最適にするために極めて有用である。

【0031】

本発明の態様では、第一に乾燥された分子篩触媒はテンプレート物質を含有する。しばしば構造指示剤と呼ばれるテンプレート物質は、結晶質分子篩を製造するのに用いられる化学化合物である。分子篩の形成中に、テンプレート物質を本質的に包む結晶質構造が形成される。

【0032】

テンプレートは、第一に乾燥された触媒組成物中になお存在する。最後には、第二の乾燥された触媒組成物から除去され、最終触媒組成物生成物が生成される。テンプレートは、典型的には、か焼又は、溶離タイププロセスのような他の化学的プロセスにより除去され、それによって、結晶質構造内に広大な細孔系が残される。その細孔系は一般的に結晶内細孔系と呼ばれる。

【0033】

第一の乾燥された触媒粒子において含まれる代表的なテンプレートには、テトラエチルアンモニウム塩、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、シクロヘキシリアミン、トリエ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(DPA)、ピリジン、イソプロピルアミン及びそれらの混合物が含

10

20

30

40

50

まれる。好ましいテンプレートは、トリエチルアミン、シクロヘキシリアルアミン、ピペリジン、ピリジン、イソプロピルアミン、テトラエチルアンモニウム塩、ジプロピルアミン及びそれらの混合物である。テトラエチルアンモニウム塩には、水酸化テトラエチルアンモニウム(T E A O H)、燐酸テトラエチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、酢酸テトラエチルアンモニウムが含まれる。

【0034】

本発明の触媒を製造するために用いられる第一の乾燥された分子篩触媒は、種々の分子篩成分を含み得る。その成分には、ゼオライト類又は非ゼオライト類、好ましくは非ゼオライト類が含まれる。一つの態様では、分子篩は、約5オングストローム未満の平均細孔サイズ、好ましくは約3乃至5オングストローム、より好ましくは3.5乃至4.2オングストローム、の平均細孔サイズを有する小細孔の非ゼオライト分子篩である。それらの細孔サイズは、8員環を有する分子篩の典型である。

【0035】

触媒活性を有する従来の結晶質アルミニノシリケートゼオライトは、本発明の触媒を製造するのに用いられ得る望ましい分子篩である。そのようなゼオライトの例は、米国特許第3,660,274号及び第3,944,482号に記載されており、その両方の記載を引用により本明細書に組み込む。本発明の実施に用いられ得るゼオライト類の非限定例には天然ゼオライト類及び合成ゼオライト類が含まれる。それらのゼオライト類には、C h . Baerlocher、W . M . Meier、D . H . Olsonによる“Atlas of Zeolite Framework Types”、5改定版、Elsevier(アムステルダム)、(2001年)に含まれる構造種のゼオライト類が含まれ、その記載を引用により本明細書に組み込む。

【0036】

ゼオライト類は、典型的には、少なくとも約2のシリカ対アルミナ(SiO₂/Al₂O₃)のモル比を有し、約3乃至15オングストロームの均一な孔径を有する。それらは一般的に、ナトリウム及び/又はカリウムのようなアルカリ金属カチオン及び/又はマグネシウム及び/又はカルシウムのようなアルカリ土類金属カチオンを含有する。ゼオライトの触媒活性を増大させるために、結晶質ゼオライトのアルカリ金属含量を約5重量%未満に、好ましくは約1重量%未満に、より好ましくは約0.5重量%未満に、低減し得る。本技術分野で知られているように、アルカリ金属含量低減は、元素周期表[(本明細書において言及される元素周期表は、Chemical Rubber Publishing Company(オハイオ州、クリーブランド)により発行されたHandbook of Chemistry and Physics、45版(1964年)又は73版(1992年)により示される)]のIIIB族乃至VIIA族から選ばれる一つ以上のカチオン並びにヒドロニウムイオン又はか焼において水素カチオンに変換できるヒドロニウムイオンの塩基付加物、例えば、NH₄⁺での交換により行われ得る。望ましいカチオンには、稀土類カチオン、カルシウム、マグネシウム、水素及びそれらの混合物が含まれる。イオン交換法は、本技術分野でよく知られており、例えば米国特許第3,140,249号、米国特許第3,142,251号及び米国特許第1,423,353号に記載されており、それらの教示を引用により本明細書に組み込む。

【0037】

本発明における使用のために適するゼオライト類の例には、大細孔ゼオライト類、中細孔ゼオライト類及び小細孔ゼオライト類が含まれる。大細孔ゼオライトは、一般的に7オングストロームより大きい細孔サイズを有し、MAZ、MEI、FAU、EMTのようなゼオライト種が含まれる。大細孔ゼオライト類の例には、ゼオライトL、ゼオライトY、ゼオライトX、オフレタイト、オメガ、ベータ、モルデナイト、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-18及びZSM-20が含まれる。中細孔サイズ触媒は、一般的に7オングストローム未満の、好ましくは約5オングストローム乃至約6.8オングストロームの、細孔サイズを有し、細孔口径は、一般的に約10乃至12員環構造、好ましくは約10員環

10

20

30

40

50

構造、から成り、M F I、M E L、M T W、E U O、M T T、H E U、F E R 及びT O N を含む。中細孔ゼオライトの例には、Z S M - 3 4、Z S M - 3 8 及びZ S M - 4 8 が含まれる。小細孔サイズゼオライトは、約3オングストローム乃至約5.0の細孔サイズを有する。一般的に構造の細孔口径は、約8乃至10員環構造、好ましくは約8員環構造から成り、C H A、E R I、K F I、L E V 及びL T A を含む。小細孔ゼオライトの例には、Z K - 4、Z K - 5、ゼオライトA、ゼオライトT、グメリナイト、チノプチロライト(chinoptilolite)、シャバサイト及びエリオナイトが含まれる。小細孔ゼオライト類には、又、ガロシリケート及びチタノシリケートが含まれ得る。

【0038】

非ゼオライト分子篩は、又、本発明の触媒を製造するために用いられる第一の乾燥された分子篩触媒粒子において含まれ得る。好ましい非ゼオライト分子篩には、メタロアルミニノ磷酸塩分子篩が含まれ得る。

【0039】

メタロアルミニノ磷酸塩分子篩は、無水基準で、実験式、



[式中、Rは、少なくとも一つのテンプレート剤、好ましくは有機テンプレート剤であり、mは $(M_x Al_y P_z) O_2$ のモル当りRのモル数であり、mは0乃至1、好ましくは0乃至0.5、最も好ましくは0乃至0.3の値を有し、x、y及びzは四面体酸化物としてのAl、P及びMのモル分率を表わし、Mは、元素周期表のIA、I IA、IB、I I IB、IV B、VB、VI B、VII B族及びランタニド元素の一つから選ばれる金属であり、好ましくはMは、Si、Ge、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Ge、Mg、Mn、Ni、Sn、Ti、Zn、Zr及びそれらの混合物から成る群の一つから選ばれる。ある態様では、mは0.2以上であり、x、y及びzは0.01以上である]により表され得る。他の態様では、mは0.1より大きく約1までであり、xは0より大きく約0.25までであり、yは0.4乃至0.5の範囲であり、zは0.25乃至0.5の範囲であり、より好ましくはmは0.15乃至0.7であり、xは0.01乃至0.2であり、yは0.4乃至0.5であり、zは0.3乃至0.5である。

【0040】

第一の乾燥された分子篩触媒において存在し得るメタロアルミニノ磷酸塩分子篩の例は、例えば、米国特許第4,567,029号(MeがMg、Mn、Zn又はCoであるMeAPO)、米国特許第4,440,871号(SAPO)、欧州特許出願公開EP-A-0159624(E1がAs、Be、B、Cr、Co、Ga、Ge、Fe、Li、Mg、Mn、Ti又はZnであるELAPSO)、米国特許第4,554,143号(FeAPO)、米国特許第4,822,478号、第4,683,217号、第4,744,885号(FeAPS O)、EP-A-0158975及び米国特許第4,935,216号(ZnAPS O)、EP-A-0161489(CoAPS O)、EP-A-0158976(ELがCo、Fe、Mg、Mn、Ti又はZnであるELAPO)、米国特許第4,310,440号(AlPO₄)、EP-A-0158350(SENAPSO)、米国特許第4,973,460号(LiAPS O)、米国特許第4,789,535号(LiAPO)、米国特許第4,992,250号(GeAPS O)、米国特許第4,888,167号(GeAPO)、米国特許第5,057,295号(BAPS O)、米国特許第4,738,837号(CrAPS O)、米国特許第4,759,919号及び第4,851,106号(CrAPO)、米国特許第4,758,419号、第4,882,038号、第5,434,326号及び第5,478,787号(MgAPS O)、米国特許第4,554,143号(FeAPO)、米国特許第4,894,213号(AsAPS O)、米国特許第4,913,888号(AsAPO)、米国特許第4,686,092号、第4,846,956号及び第4,793,833号(MnAPS O)、米国特許第5,345,011号及び第6,156,931号(MnAPO)、米国特許第4,737,353号(BeAPS O)、米国特許第4,940,570号(BeAPO)、米国特許第4,801,309号、第4,684,617号及び第4,880,520号(TiAPS O)、米国特許第4,500,651号、第4,551,236号及び第4,605,492号(TiAPO)、米

10

20

30

40

50

国特許第4,824,554号、第4,744,970号(CoAPS O)、米国特許第4,735,806号(GaAPS O)、EP-A-0293937号(Qが骨組酸化物単位[QO₂]であるQAPS O)、並びに米国特許第4,567,029号、第4,686,093号、第4,781,814号、第4,793,984号、第4,801,364号、第4,853,197号、第4,917,876号、第4,952,384号、第4,956,164号、第4,956,165号、第4,973,785号、第5,241,093号、第5,493,066号及び第5,675,050号を含む種々の刊行物に詳細に記載されており、それらのすべてを引用により本明細書に完全に組み込む。

【0041】

他のメタロアルミノ磷酸塩分子篩には、欧州特許EP-0888187B1[微孔質結晶質メタロ磷酸塩、SAP O₄(UIO-6)]、米国特許第6,004,898号(分子篩及びアルカリ土類金属)、2000年2月24日に出願された米国特許出願09/511,943(統合された炭化水素助触媒)、2001年9月7日に公開されたPCT公開WO01/64340(トリウム含有分子篩)及びR.SzostakによるHandbook of Molecular Sieves、Van Nostrand Reinhold、ニューヨーク州ニューヨーク(1992年)に記載されているものが含まれ、すべてを引用により本明細書に完全に組み込む。

【0042】

最も好ましくは、第一の乾燥された分子篩触媒は、シリコアルミノ磷酸塩(SAP O)分子篩、アルミノ磷酸塩分子篩及びそれらの金属置換された形態である。

【0043】

本発明の第一の乾燥された分子篩触媒において存在し得るSAP O及びALPO分子篩の非限定例には、SAP O-5、SAP O-8、SAP O-11、SAP O-16、SAP O-17、SAP O-18、SAP O-20、SAP O-31、SAP O-34、SAP O-35、SAP O-36、SAP O-37、SAP O-40、SAP O-41、SAP O-42、SAP O-44(米国特許第6,162,415号)、SAP O-47、SAP O-56、ALPO-5、ALPO-11、ALPO-18、ALPO-31、ALPO-34、ALPO-36、ALPO-37、ALPO-46及びそれらの金属含有分子篩の一つ又は組み合わせが含まれる。より好ましい分子篩には、SAP O-18、SAP O-34、SAP O-35、SAP O-44、SAP O-56、ALPO-18及びALPO-34の一つ又は組み合わせ、さらにより好ましくはSAP O-18、SAP O-34、ALPO-34及びALPO-18並びにそれらの金属含有分子篩の一つ又は組み合わせ、最も好ましくはSAP O-34及びALPO-18並びにそれらの金属含有分子篩の一つ又は組み合わせが含まれる。

【0044】

本明細書に用いられているように、混合物という用語は、組み合わせと同意語であり、それらの物理的状態にかかわらず、種々の割合の2つ以上の成分を有する物質組成と考えられる。特に、例えば、PCT公開WO98/15496に記載されたもののような少なくとも2つの異なる分子篩構造の互生と同様に物理的混合物を包含する。一つの態様では、分子篩は、一つの分子篩組成物内に結晶質構造の2つ以上の別の相を有する互生物質である。他の態様では、分子篩は、AEI及びCHA骨組タイプの少なくとも一つの互生相を含む。例えば、SAP O-18、ALPO-18及びRUW-18はAEI骨組タイプを有し、SAP O-34はCHA骨組タイプを有する。他の態様では、分子篩は、互生物質及び非互生物質の混合物を含む。

【0045】

第一の乾燥された分子篩触媒組成物は、又、バインダーも含有し得る。単独で又は組み合わせで存在し得るバインダーの非限定的な例には、種々のタイプの水和アルミナ、シリカ及び/又は他の無機酸化物ゾルが含まれる。一つの好ましいアルミナ含有ゾルは、アルミニウムクロロヒドレートである。無機酸化物ゾルは、特に熱処理の後に、分子篩と、マトリックス又は充填剤のような、触媒組成物中に存在し得る他の物質とを結合するグルー

10

20

30

40

50

のように作用する。加熱により、無機酸化物ゾル、無機酸化物マトリックス成分に変換される。例えば、アルミナゾルは、熱処理の後に、酸化アルミニウムマトリックスに変換する。

【0046】

アルミニウムクロロヒドロールとしても知られているアルミニウムクロロヒドレート、塩化物対イオンを有するヒドロキシル化アルミニウム系ゾルは、一般式、 $\text{Al}_m\text{O}_n(\text{OH})_p \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ 。(式中、mは1乃至20であり、nは1乃至8であり、oは5乃至40であり、pは2乃至15であり、xは0乃至30である)を有する。一つの態様では、バインダーは、G. M. Woltermannらによる Stud. Surf. Sci. and Catal. 76巻、105-144頁、Elsevier、アムステルダム(1993年)に記載されているように、 $\text{Al}_{13}\text{O}_{42}(\text{OH})_{24}\text{Cl}_7 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ であり、その記載を引用により本明細書に組み込む。他の態様では、一つ以上のバインダーは、アルミニウムオキシヒドロキシド、-アルミナ、ベーマイト、並びに-アルミナ、-アルミナ、-アルミナ、-アルミナ、-アルミナ及び-アルミナのような遷移アルミニナ、ギブサイト、バイヤライト、ノルドストランダイト、ドイベライト(doyelite)のような三水酸化アルミニウム並びにそれらの混合物のようなアルミナ物質の一つ以上の他の非限定例と組み合わされて存在する。

【0047】

他の態様では、バインダーは、主に酸化アルミニウムを含有し、任意にいくらかの珪素を含有するアルミナゾルである。さらに他の態様では、擬ベーマイトのようなアルミナ水和物を酸、好ましくはハロゲンを有しない酸と処理し、ゾル又はアルミニウムイオン溶液を生成することにより製造されるペプタイズ化アルミニナである。市販のコロイドアルミナゾルの非限定的な例には、Nalco Chemical Co.(イリノイ州、Naperville)から入手可能なNalco 8676及びNyacol Nano Technology Inc.(マサチューセッツ州ボストン)から入手可能なNyacolが含まれる。

【0048】

第一の乾燥された分子篩は、一つ以上のマトリックス又は充填剤物質も含有し得る。マトリックス物質は、典型的には、全体の触媒コストを低減させるのに有効であり、例えば再生中に、触媒組成物から熱を遮断するのを助ける熱シンクのように作用し、触媒組成物の密度を高め、圧潰強度及び摩耗抵抗のような触媒強度を増大し、かつ、特定のプロセスにおける変換速度を制御する。

【0049】

マトリックス物質の非限定例には、一つ以上の稀土金属、チタニア、ジルコニア、マグネシア、トリア、ベリリア、石英、シリカ又はゾル及びそれらの混合物、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、を含む金属酸化物が含まれる。一つの態様では、マトリックス物質は、モンモリナイト及びカオリンの族からの物質のような天然のクレーである。それらの天然のクレーには、例えばDixie、McNamee、Georgia及びFloridaクレーとして知られているカオリンが含まれる。他のマトリックス物質の非限定例には、ハロイサイト、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト又はアナウキサイトが含まれる。一つの態様では、マトリックス物質、好ましくはいずれかのクレー、は、触媒配合プロセスにおいて用いられる前に、か焼及び/又は酸処理及び/又は化学的処理のようなよく知られた改質プロセスに付される。

【0050】

一つの態様では、マトリックス物質は、クレー又はクレー種組成物、好ましくは低含量の鉄又はチタニアを有するクレー又はクレー種組成物であり、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、ポンプで注入できる高固体含量のスラリーを形成することが見出されており、低いフレッシュな表面積を有し、板状構造のために容易に一

緒にコンパクトに納まる。マトリックス物質、最も好ましくはカオリン、の好ましい平均粒度は、約 0.1 μm 乃至 約 0.6 μm であり、約 1 μm 未満の d₉₀ 粒度分布を有する。

【0051】

第一の乾燥された分子篩触媒組成物は、典型的には、分子篩、バインダー及びマトリックス物質を、液体の存在下で混合し、スラリーを形成し、そのスラリーを乾燥させ、第一の乾燥された分子篩触媒粒子を生成することにより製造される。

【0052】

第一の乾燥された分子篩触媒を製造するために用いられるバインダーの量は、液体を除いた(か焼後の)、バインダー、分子篩及びマトリックス物質の総重量に基づいて、約 2 重量% 乃至 約 30 重量%、好ましくは約 5 重量% 乃至 約 20 重量%、より好ましくは約 7 重量% 乃至 約 15 重量%、の範囲である。10

【0053】

他の態様では、第一の乾燥された分子篩触媒組成物の生成において用いられるバインダー対マトリックス物質の重量比は、0 : 1 乃至 1 : 1、好ましくは 1 : 1.5 乃至 1 : 2、より好ましくは 1 : 1.0 乃至 1 : 2、最も好ましくは 1 : 6 乃至 1 : 1 である。

【0054】

第一の乾燥された分子篩触媒を生成するために用いられる液体は、配合される触媒の技術分野において公知のいずれかの液体であり得る。適する液体の非限定的な例には、水、アルコール、ケトン類、アルデヒド類及び / 又はエステル類の一つ又は組み合わせが含まれる。最も好ましい液体は水である。20

【0055】

第一の乾燥された分子篩触媒組成物を製造するために用いられる、分子篩及びマトリックス物質、及び任意のバインダーは、同じ又は異なる液体中で配合され得て、いずれかの順序で、一緒に、同時に、逐次的に又はそれらの組み合わせで配合され得る。好ましい態様では、同じ液体、好ましくは水、が用いられる。

【0056】

一つの態様では、第一の乾燥された分子篩触媒組成物を製造するために用いられる、分子篩、バインダー及びマトリックス物質のスラリーを混合して又は粉碎して分子篩触媒組成物の亜粒子の均一なスラリーを得る。次に、そのスラリーを、第一の乾燥された分子篩触媒組成物を生成する生成単位装置に供給する。その生成単位装置は、噴霧乾燥機、ペレタイザー、押出機等のようないずれかの知られた単位装置であることができる。好ましい態様では、生成単位装置は、噴霧乾燥機である。典型的には、生成単位装置は、スラリーから液体のほとんどを除去するのに十分な温度に維持される。30

【0057】

生成(又は乾燥)単位装置として噴霧乾燥機が用いられる場合、典型的には、分子篩及びマトリックス物質及び任意にバインダーのスラリーを、150 乃至 550 の範囲の平均入り口温度及び組み合わされた 100 乃至 約 250 の範囲の出口温度を有する乾燥化気体とともに噴霧乾燥容量まで同時供給する。

【0058】

噴霧乾燥中に、乾燥室へのエーロゾール噴霧に似た、スラリーを小滴にするノズルにスラリーを通す。スラリーを、100 psia 乃至 1,000 psia (690 kPa 乃至 6,895 kPa) の範囲の圧力降下を有する单一のノズル又は複数のノズルに通せることにより、霧化が達成される。他の態様では、空気、蒸気、煙道ガス又はいずれかの他の適する気体のような霧化流体とともに单一のノズル又は複数のノズルにスラリーを同時供給する。40

【0059】

さらに他の態様では、先に記載されたスラリーを、スピニングホイールの外辺部に送り、スラリーを小滴にする。小滴のサイズは、スラリー粘度、スラリーの表面張力、流量、圧力及び温度、ノズルの形状及び寸法又はホイールのスピニング速度を含む多くの因子により制御される。次に、それらの小滴は噴霧乾燥機を通る空気の順流及び向流流れにおい50

て乾燥され、部分的に、実質的に又は完全に乾燥された分子篩触媒組成物を生成する。

【0060】

第一の乾燥された分子篩触媒組成物を製造するのに用いられ得る噴霧乾燥プロセスの例は、米国特許第4,946,814号に開示されており、その記載を本明細書に組み込む。

【0061】

又、本発明の方法において用いられる第一の乾燥された分子篩触媒組成物は、分子篩の他に一つ又はいくつかの他の触媒的に活性な物質を含み得る。結果として、それらの他の触媒的に活性な物質は、第一の乾燥された触媒組成物の一部として組み込まれる。

【0062】

本発明により、第一の乾燥された分子篩触媒は水と配合され、水-触媒組成物が生成され、それは混合されてスラリーが形成される。好ましくは、その混合は、溶液に添加される大きな粒子を破断するのに十分な混合である。一般的に、より激しく混合すると、スラリー中に形成される粒子はより小さい。高剪断混合機を用いる混合が好ましい。一般的に、それらは、少なくとも約3,000 rpm実験室スケール同値の速度において回転できる混合機である。

【0063】

スラリーの粒度は、スラリーの粘度を測定することにより間接的に評価され得る。一般的に、粘度が高いと、スラリーにおける粒度は小さい。スラリーの粘度は、混合が、大きな粒子を破断するのに有効でないほど高すぎてはならず、乾燥が容認できる粒子形成を生じないほど低すぎてはならない。本発明の一つの態様では、スラリーは、10 rpmにおいてNo.3スピンドルを有するブルックフィールドLV-DVE粘度計を用いて測定したときに約100cP(0.1Pa/秒)乃至約9,500cP(9.5Pa/秒)の粘度を有する。スラリーは、10 rpmにおいてNo.3スピンドルを有するブルックフィールドLV-DVE粘度計を用いて測定したときに、好ましくは約200cP(0.2Pa/秒)乃至約8,500cP(8.5Pa/秒)、より好ましくは約350cP(0.375Pa/秒)乃至約8,000cP(8Pa/秒)の粘度を有する。

【0064】

他の態様では、スラリーは、約10重量%乃至約75重量%の固体含量を有する。好ましくは、スラリーは、スラリーの総重量に基づいて、約15重量%乃至約70重量%、より好ましくは約20重量%乃至約65重量%、の固体含量を有する。固体含量は、従来の手段を用いて測定され得る。しかし、CEM MAS 700マイクロ波マッフル炉は、本明細書に記載された値と一致した結果を与えるために特に好ましい。

【0065】

望ましい場合、スラリーのpHは、混合工程の前に又は間に調整され得る。

【0066】

スラリーは、従来の乾燥方法を用いて乾燥され得て、第二の乾燥された分子篩触媒組成物を生成する。第一の乾燥された分子篩触媒組成物を製造するために本明細書において先に記載された方法のすべてが第二の乾燥された分子篩触媒組成物を製造するために等しく適している。

【0067】

一つの態様では、第二の乾燥された分子篩触媒組成物は、か焼される。か焼は、第二の乾燥された分子篩触媒組成物をさらに硬化させ及び/又は活性化させる。通常のか焼環境は、典型的には、少量の水蒸気を含有する空気である。典型的なか焼温度は、約400乃至約1,000、好ましくは約500乃至約800、最も好ましくは約550乃至約700の範囲で、好ましくは、空気、窒素、ヘリウム、煙道ガス(酸素が乏しい燃焼生成物)、又はそれらのいずれかの組み合わせのようなか焼環境において行われる。

【0068】

一つの態様では、配合された分子篩触媒組成物のか焼は、回転か焼機、流動床か焼機、回分オーブン等を含むかなり多数のよく知られた装置において行われる。か焼時間は典型的には、分子篩触媒組成物の硬化の程度及び温度による。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 9 】

好ましい態様では、分子篩触媒組成物は、約 600 乃至約 700 の温度で窒素中で加熱される。加熱は、典型的には、30 分乃至 15 時間、好ましくは 1 時間乃至約 10 時間、より好ましくは約 1 時間乃至約 5 時間、最も好ましくは約 2 時間乃至約 4 時間の間、行われる。

【 0 0 7 0 】

分子篩触媒組成物を活性化するための他の方法は、例えば、米国特許第 5,185,310 号（ゲルアルミナの分子篩及び水を 450 に加熱すること）、2000 年 12 月 14 日に公開された PCT WO00/75072（加熱して、ある量のテンプレートを残すこと）に記載されており、それらの記載を引用により本明細書に完全に組み込む。

10

【 0 0 7 1 】

本発明の方法は、分子篩触媒組成物を触媒用途に適するようにさせる性質を有する粒子を含有する分子篩触媒組成物を製造する方法を提供する。それらは、例えば、気体及び液体を乾燥するために；大きさ及び極性に基づく選択的分子分離のために；イオン交換樹脂として；炭化水素分解、水素化分解、不均化、アルキル化、異性化、酸化、及び炭化水素へのオキシジェネートの変換における触媒として；化学的担体として；ガスクロマトグラフィーにおいて；並びに留出物からノルマルパラフィンを除去するための石油化学において、用いられ得る。より特定すると、本発明の分子篩触媒は、炭化水素へのオキシジェネートの変換における触媒としての使用のために適している。

【 0 0 7 2 】

その最も望ましい態様では、本発明の方法により製造された分子篩触媒組成物は、炭化水素へのオキシジェネートの変換における触媒として用いられ得る。従って、本発明は又、少なくとも一つのオキシジェネートを含有する供給原料を、本発明の方法により製造された乾燥された又はか焼された分子篩組成物と接触させることにより軽質オレフィンを製造する方法を包含する。

20

【 0 0 7 3 】

本態様において、オキシジェネートを含有する供給原料を反応器装置の反応域において、軽質オレフィンを製造するのに有効なプロセス条件、すなわち、軽質オレフィンを製造することに関して有効な温度、圧力、WHSV（毎時重量空塔速度）及び任意に有効な量の希釈剤、において、その分子篩触媒組成物と接触させる。それらの条件は、後に詳細に記載する。通常、オキシジェネート供給原料を、オキシジェネートが蒸気相において存在するときに触媒と接触させる。又は、そのプロセスは、液相又は蒸気／液体の混合相において行われる。そのプロセスが、液相又は蒸気／液体の混合相において行われる場合、生成物への供給原料の異なる変換及び選択性は、触媒及び反応条件による。本明細書において用いられているように、反応器という用語には、商業的規模の反応器のみでなく、パイロットサイズの反応器単位装置及び実験室ベンチスケールの反応器単位装置も含まれる。

30

【 0 0 7 4 】

オレフィン類は、一般的に、広範囲な温度で生成され得る。有効な操作温度は、約 200 乃至 700 であり得る。その温度範囲の最低端では、望ましいオレフィン生成物の生成は、顕著にゆっくりになる。その温度範囲の最高端では、そのプロセスは、最適な量の生成物を生成し得ない。約 300 乃至 500 の操作温度が望ましい。

40

【 0 0 7 5 】

そのプロセスは、固定床系ではなく、動的床系又は種々の輸送床のいずれかの系で行われ得る。高空塔速度において及び流動床系において反応プロセスを操作することが特に望ましい。

【 0 0 7 6 】

軽質オレフィンを生成するためのオキシジェネートの変換は、流動床反応器、及び D. Kunii 及び O. Levenspiel による Fluidization Engineering, Rovert E. Krieger Publishing Co. (ニューヨーク、1977 年) に記載されている並行上昇管反応器を含む、しかしそれらに限

50

定されない種々の大規模触媒反応において行われ得て、前記記載全体を引用により本明細書に組み込む。又、向流自由落下反応器がその変換プロセスにおいて用いられ得る。例えば、米国特許第4,068,136号及びF.A.Zenz及びD.F.OthmoによるFluidization and Fluid-Particle Systems、48乃至59頁、Reinhold Publishing Corp.(ニューヨーク、1960年)を参照。その記載を引用により本明細書に組み込む。

【0077】

固定床又は移動床装置を含むいずれかの標準商業規模の反応器装置を用いることができる。商業規模の反応器装置は、1時間⁻¹乃至1000時間⁻¹の毎時重量空塔速度(WHSV)において操作される。商業的規模の場合、WHSVは、触媒の分子篩含量の重量当りの時間当り供給原料における炭化水素の重量として定義される。その炭化水素含量は、オキシジェネート、及びオキシジェネートと任意に配合され得るいずれかの炭化水素である。分子篩含量は、触媒内に含有される分子篩部分のみを意味すると意図される。それは、バインダー、希釈剤、不活性物質、稀土成分等のような成分を除外する。

10

【0078】

圧力は、自己圧も含み、広範囲に変わり得る。望ましい圧力は、約0.5kPa乃至約5MPaの範囲である。前記圧力は、オキシジェネート化合物及び/又はその混合物の分圧をいう。

20

【0079】

一つ以上の不活性な希釈剤が、例えば、反応域(又は触媒)に供給されるすべての供給原料と希釈剤の総モル数に基づいて1モル%乃至99モル%の量で供給原料中に存在し得る。典型的な希釈剤には、ヘリウム、アルゴン、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、水素、水、パラフィン類、アルカン類(特にメタン、エタン及びプロパン)、アルキレン類、芳香族化合物、それらの混合物を含むが、それらに限定されない。望ましい希釈剤は水及び窒素である。水は液体又は蒸気形態で注入される。

20

【0080】

そのプロセスは、回分で、又は半連続的様式又は連続的様式で行われ得る。そのプロセスは、単一の反応域で、又は直列でのもしくは並列でのいくつかの反応域で行われ得る。

【0081】

オキシジェネートの変換の程度は、望ましくない副生物の含量を低減するために維持され得る。変換は又、商業的に望ましくない量の未反応の供給原料の再循環の必要性を避けるのに十分に高く維持され得る。望ましくない副生物における低減は、変換が100モル%から約98モル%以下に変動したときに見られる。供給原料の約50モル%もの多量までの再循環が商業的に容認できる。従って、両方の目標を達成する変換度は、約50モル%乃至約98モル%であり、望ましくは約85モル%乃至約98モル%である。しかし、再循環プロセスを単純化するために98モル%乃至100モル%の変換度を達成することも容認できる。オキシジェネート変換は、当業者によく知られたいいくつか方法を用いてこのレベルに維持され得る。例には、一つ以上の下記のこと:反応温度、圧力、流量(すなわち、WHSV)、触媒再生の量及び程度、触媒再循環の量、特定反応器構成、供給原料組成、及び変換に影響を及ぼす他のパラメーター、の一つ以上を調整することが含まれるが、必ずしもそれに限定されない。

30

【0082】

再生が必要な場合、分子篩触媒は移動床として連続的に再生域に導入され得て、そこで、例えば、炭質物質を除去することにより又は酸素含有雰囲気における酸化による再生がされ得る。望ましい態様において、変換反応中に蓄積された炭質堆積物を焼き除くことにより触媒は再生に付される。

40

【0083】

オキシジェネート供給原料は、脂肪族アルコール、エーテル、カルボニル化合物(アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、カーボネート類、エステル類等)のような、少なくとも一つの酸素原子を有する少なくとも一つの有機化合物を含有する。オキシジェネート

50

がアルコールである場合、そのアルコールは、1乃至10の炭素原子、より好ましくは1乃至4の炭素原子、を有する脂肪族部分を含み得る。代表的なアルコールには、低級直鎖及び分岐鎖の脂肪族アルコール及びそれらの不飽和対応物が含まれるが、それらに必ずしも限定されない。適するオキシジェネート化合物の例には、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、C₄-C₂₀アルコール、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、ジメチルカルボネート、ジメチルケトン、酢酸及びそれらの混合物が含まれるが、それらに限定されない。望ましいオキシジェネート化合物は、メタノール、ジメチルエーテル又はそれらの混合物である。

【0084】

10

本発明において望ましいオレフィンを製造する方法には、油、石炭、タールサンド、シェール、バイオマス及び天然ガスのような炭化水素からそれらのオキシジェネートを製造する付加的な工程が含まれる。それらの組成物を製造する方法は、本技術分野で知られている。それらの方法には、アルコール又はエーテルへの発酵、合成ガスを製造すること、次に合成ガスをアルコール又はエーテルに変換することが含まれる。合成ガスは、水蒸気改質、自熱改質及び部分的酸化のような知られた方法により生成され得る。

【0085】

20

本発明の触媒を用いて生成されるオレフィンは重合され、ポリオレフィン、特に、ポリエチレン及びポリプロピレンを生成する。オレフィンからポリオレフィンを生成する従来の方法が用いられ得る。触媒による方法が望ましい。特に望ましいのは、メタロセン、チーグラー・ナッタ及び酸触媒系である。例えば、米国特許第3,258,455号、第3,305,538号、第3,364,190号、第5,892,079号、第4,659,685号、第4,076,698号、第3,645,992号、第4,302,565号及び第4,243,691号を参照。各々の米国特許の触媒及び方法の記載を引用により本明細書に組み込む。一般的に、それらの方法は、オレフィン生成物を、ポリオレフィン生成物を生成するのに有効な圧力及び温度においてポリオレフィン生成触媒と接触させることに関する。

【0086】

30

望ましいポリオレフィン生成触媒はメタロセン触媒である。操作の望ましい温度は、50乃至240であり、その反応は、1バール乃至200バールのいずれかである、低圧、中圧又は高圧において行われ得る。溶液において行われる方法では、不活性の希釈剤が用いられ得て、望ましい操作圧力は、10バール乃至150バールであり、望ましい温度範囲は120乃至230である。気相法では、温度は一般的に60乃至160であり、操作圧力は、5バール乃至50バールであるのが望ましい。

【0087】

40

ポリオレフィンの他に、多くのオレフィン誘導体が、本発明の触媒により生成されたオレフィンから生成され得る。それらには、アルデヒド類、アルコール類、酢酸、線状-オレフィン類、酢酸ビニル、二塩化エチレン及び塩化ビニル、エチルベンゼン、酸化エチレン、クメン、イソプロピルアルコール、アクリロイン、塩化アリル、酸化プロピレン、アクリル酸、エチレン-プロピレンゴム及びオクリロニトリル、並びにエチレン、プロピレン又はブチレンの三量体及び二量体が含まれるが、それらに限定されない。

【0088】

本発明により生成される分子篩触媒組成物を用いる触媒法において、触媒粒子は、粒度、粒度分布、粒子密度及び粒子硬度を含む特定の粒子要件を満たさなければならない。触媒法において有用な改良された分子篩触媒粒子特性の例には、下記の非限定例が含まれる。

【0089】

50

か焼の後に、第二の乾燥された分子篩触媒の粒子は、触媒粒子の約10重量%以下しか20μm以下の平均直径を有していない、好ましくは、触媒粒子の約5重量%以下しか20μm以下の平均直径を有していない、より好ましくは、触媒粒子の約2重量%以下しか

20 μm 以下の平均直径を有していないような粒度分布を有し得る。他の態様では、触媒組成物は、触媒組成物のか焼後に、触媒粒子の約 10 重量% 以下しか 250 μm 以上の平均直径を有しない、好ましくは、触媒粒子の約 5 重量% 以下しか 250 μm 以上の平均直径を有しない、より好ましくは、触媒粒子の約 2 重量% 以下しか 250 μm 以上の平均直径を有しない、触媒粒子から構成される。

【0090】

本発明の他の態様では、本発明の方法により生成された、か焼された触媒粒子は、触媒組成物が、流動床反応系における使用に特に適するような粒子分布を有する。一つの態様では、か焼された触媒は、 $2 < d_{10} < 50$ 、 $30 < d_{50} < 120$ 、及び $50 < d_{90} < 250$ (式中、 d_{10} は、試料の累積容積が全体の 10 % に達する平均直径であり、 d_{50} は、試料の累積容積が全体の 50 % に達する平均直径であり、 d_{90} は、試料の累積容積が全体の 90 % に達する平均直径である) の μm での粒子分布を有する。好ましくは、か焼された触媒は、 $5 < d_{10} < 45$ 、 $40 < d_{50} < 100$ 、及び $70 < d_{90} < 200$ 、の μm での粒子分布、より好ましくは、か焼された触媒は、 $10 < d_{10} < 40$ 、 $50 < d_{50} < 100$ 、及び $90 < d_{90} < 150$ 、の μm での粒子分布、を有する。

【0091】

本発明の他の態様では、本発明の方法により製造された触媒組成物は、高度に摩耗抵抗性である粒子から構成される。そのような粒子は、流動化された触媒系における使用に特に適している。

【0092】

本発明において、摩耗抵抗性、又は触媒硬度は、エクソンモービル摩耗速度指数 (ExxonMobil Attrition rate Index) (EMARI) を用いて測定される。多くの他の方法は、本発明により製造されるような非常に高度に摩耗抵抗性である分子篩触媒を測定するのに十分ではないので、EMARI は、他の測定方法に優先して用いられる。

【0093】

EMARI 方法体系は、従来の Davison Index 法に類似している。EMARI が小さければ小さいほど、触媒は、摩耗に対する抵抗性が大きく、従って、より硬い。EMARI は、53 乃至 125 μ の範囲である粒度を有する触媒 $6.0 \pm 0.1\text{ g}$ を硬化鋼摩耗カップに入れることにより測定される。約 23,700 scc / 分の窒素ガスを水含有バブラーで気泡とし、窒素を湿らせる。湿った窒素は摩耗カップを通り、多孔質纖維シンブルによりその摩耗装置を出る。流動する窒素により微細な粒子を除去し、より大きな粒子はそのカップ内に残る。多孔質の纖維シンブルは、シンブルから出る窒素から微細な触媒粒子を分離する。シンブル内に残る微細な粒子は、摩耗により破断された触媒を表わす。

【0094】

摩耗カップを通る窒素流れは 1 時間維持される。シンブル内に回収された微細粒子を、その単位装置から除去する。次に新しいシンブルが取り付けられる。摩耗単位装置内に残った触媒を、同じ気体流れ及び水分含量下でさらに 3 時間摩耗する。シンブル内で回収された微細粒子を回収する。最初の一時間後にシンブルにより分離された微細な触媒粒子の回収分の重さを計る。時間基準当りで表された摩耗カップに供給された触媒の最初の量により割った微細粒子の g における量が、重量 % / 時間での EMARI である。

【0095】

$$\text{EMARI} = C / (B + C) / D \times 100\%$$

(式中、B = 摩耗試験後のカップに残った触媒の重量

C = 摩耗処理の最初の一時間後の回収された微細触媒の重量、

D = 最初の一時間の摩耗処理の後の、時間における処理の期間)

本発明の方法により製造される、か焼された分子篩触媒粒子は、望ましくは、約 1 重量 % / 時間以下の EMARI を有する。か焼された分子篩触媒粒子は、好ましくは約 0.7 重量 % / 時間以下の、より好ましくは約 0.3 重量 % / 以下の、EMARI を有する。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 6 】

従って、本発明は、又、1重量% / 時間以下の、好ましくは約0.7重量% / 時間以下の、より好ましくは約0.3重量% / 以下の、E M A R Iを有する触媒粒子を含有する、か焼された分子篩触媒を包含する。

【 0 0 9 7 】

本発明は、特許請求の範囲に記載された発明の全範囲内の特定の態様を示すことが意図されている下記の実施例を参照することにより、より良好に理解されるであろう。

【 0 0 9 8 】**実施例 1**

乾燥された分子篩触媒組成物A1、A2、A3(本発明における第一の乾燥された分子篩触媒組成物)を下記の操作により製造した。 10

【 0 0 9 9 】

水を、40重量%のS A P O - 3 4、10.6重量%の、アルミニウムクロロヒドレートから誘導されたアルミニウム[Reheis Chemicals Inc.(ニュージャージー州、パークレーハイツ)]及び49.4重量%のカオリンクレー[Engelhard Corporation(ジョージア州、ゴードン)]を含有する固体の組成物を混合することにより、スラリーを生成した。そのスラリーは、45重量%の固体組成物から構成されていた。次に、そのスラリーを噴霧乾燥機において乾燥させ、第一の乾燥された分子篩触媒組成物A1、A2、A3を得た。

【 0 1 0 0 】**実施例 2**

各々の第一の乾燥された分子篩触媒組成の一部を脱イオン水に添加することにより45重量%の固体を含有する組成物を生成することにより、実施例1において製造された乾燥された分子篩触媒組成物からスラリーを生成した。スパチュラを用いてその組成物を最初に攪拌した、次にその組成物を、Yamato DL-2100混合機[Yamato Scientific America Inc.(ニューヨーク州、Orangeburg)]を用いて600 rpmにおいて5分間、次に2,400 rpmにおいて5分間混合した。 20

【 0 1 0 1 】

触媒組成物A1、A2、A3からこのように得られたスラリーを以下では、それぞれスラリー1、スラリー2及びスラリー3という。 30

【 0 1 0 2 】**実施例 3**

実施例2において得られたスラリー1及びスラリー2の一部を、Silverson S R 4高剪断混合機[Silverson Machines, Inc.(マサチューセッツ州)]を用いて<6,500 rpmにおいて3分間、さらに混合した。高剪断混合により得られたスラリーを以下ではそれぞれスラリーHS1及びスラリーHS2という。 40

【 0 1 0 3 】**実施例 4**

実施例2において製造されたスラリー1及び実施例3において製造されたスラリーHS1を粘度について比較した。それらのスラリーの各々を、No.3スピンドルを有するBrookfield LV-DVE粘度計を用いて種々のrpmにおいて粘度について試験した。その結果を表1に示す。

【表1】

表1- 再生されたスラリー粘度

スラリー	異なる rpm における粘度 (c P)				
	100 rpm	60 rpm	30 rpm	20 rpm	10 rpm
スラリー1	309	456	753	1044	1838
スラリーHS1	338	510	880	1202	2112

10

【0104】

表1におけるデーターは、高剪断混合を用いて生成されるスラリーは、より高い粘度を有することを示している。このことは、粘度が高いほど、スラリー中の固体の粒度が小さいことを示している。

【0105】

実施例5

実施例1で生成された試料A1、A2、A3の一部を、マッフル炉において650において空気中で2時間か焼した。それにより試料、か焼されたA1、か焼されたA2及びか焼されたA3をそれぞれ得た。それらの試料の摩耗抵抗性を、本明細書において記載されたEMARI試験を用いて決定した。その結果を表2に示す。

【0106】

実施例6

実施例2において生成されたスラリー2及びスラリー3の一部を、1mmの霧化ノズルを用いて下方への噴霧様式で操作するYamato DL-41噴霧乾燥機を用いて噴霧乾燥した。噴霧乾燥条件は、40g/分供給速度、350の入り口温度、1バール霧化圧力、60%気体流れキャリヤー設定であった。それにより、第二の乾燥された分子篩組成物B2及びB3を得た。その噴霧乾燥された生成物をサイクロン中に回収し、マッフル炉で650において空気中で2時間か焼した。それにより、試料、か焼されたC1及びか焼されたC2をそれぞれ生成した。それらの試料の摩耗抵抗性を、本明細書で記載されたEMARI試験を用いて決定した。その結果を表2に示す。

【0107】

実施例7

実施例3において生成されたスラリーHS1及びスラリーHS2の一部を、1mmの霧化のノズルを用いて下方への噴霧様式で操作するYamato DL-41噴霧乾燥機を用いて噴霧乾燥した。噴霧乾燥条件は、40g/分供給速度、350の入り口温度、1バール霧化圧力、60%気体流れキャリヤー設定であった。それにより第二の乾燥された分子篩触媒C1及びC2をそれぞれ生成した。噴霧乾燥された生成物をサイクロン中に回収し、マッフル炉で650において空気中で2時間か焼した。それにより、試料、か焼されたC1及びか焼されたC2をそれぞれ生成した。それらの試料の摩耗抵抗性を、本明細書で記載されたEMARI試験を用いて決定した。その結果を表2に示す。

20

30

40

【表2】

表2- か焼された分子篩触媒のEMARI(重量%/時間)

実施例5		実施例6		実施例7	
試料	EMARI	試料	EMARI	試料	EMARI
か焼されたA 1	1.48	—	—	か焼されたC 1	0.25
か焼されたA 2	1.37	か焼されたB 2	0.83	か焼されたC 2	0.21
か焼されたA 3	0.85	か焼されたB 3	0.63	—	—

10

【0108】

EMARIが低ければ低いほど、その物質は硬い、すなわち、摩耗抵抗性は大きい。

【0109】

実施例8

実施例6で生成された試料、か焼されたB 2、か焼されたB 3、か焼されたC 1及びか焼されたC 2は、Microtrace S3000レーザー拡散粒度分析機 [Microtrace Inc. (フロリダ州、クリアーウォーター)] を用いて粒度分布について分析した。そのデータを表3に示す。

20

【表3】

表3- か焼された分子篩触媒における粒度分析

試料番号	粒度									
	d ₁₀	d ₂₀	d ₃₀	d ₄₀	d ₅₀	d ₆₀	d ₇₀	d ₈₀	d ₉₀	d ₉₅
か焼されたB 2	14.4	20.9	27.0	33.0	39.1	45.8	54.6	70.1	120.2	185.5
か焼されたB 3	14.4	21.4	28.1	34.8	42.0	51.2	67.0	112.2	188.5	240.8
か焼されたC 1	14.1	20.0	25.0	29.9	35.2	41.5	49.2	58.9	72.0	82.4
か焼されたC 2	12.9	18.5	23.8	29.2	34.7	40.5	47.2	56.2	73.3	95.8

30

【0110】

表3に示された試料のすべては、本発明の方法により生成されたか焼された物質であると考えられる。表3におけるデータは、高剪断混合されたスラリーから生成された物質(か焼されたC 1及びか焼されたC 2)は、試料、か焼されたB 2及びか焼されたB 3よりも、か焼後にいくらか大きい粒子を有した。

40

【手続補正書】

【提出日】平成16年1月7日(2004.1.7)

【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】

a) 一緒に結合されて個々の分子篩粒子より大きい触媒粒子を生成する分子篩粒子を含有

する触媒粒子から構成される第一の乾燥された分子篩触媒を提供する工程、
b) 第一の乾燥された分子篩触媒を水と配合させ、水 - 触媒組成物を生成する工程であり、前記の水 - 触媒組成物は、第一の乾燥された分子篩触媒中に初めに存在する以外の他の分子篩を含有しない、工程、

c) 水 - 触媒組成物を混合してスラリーを生成する工程及び

d) 前記スラリーを乾燥させ、第二の乾燥させた分子篩触媒の粒子を生成する工程を含む、触媒粒子を生成するために、乾燥された分子篩触媒を再生する方法。

【請求項 2】

第一の乾燥された分子篩触媒がテンプレート物質を含有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

テンプレートが、トリエチルアミン、シクロヘキシリルアミン、ピペリジン、ジプロピルアミン、ピリジン、イソプロピルアミン、テトラエチルアンモニウム塩及びそれらの混合物から成る群から選ばれる、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

水 - 触媒組成物が、c) において得られるスラリーが第一の乾燥した分子篩触媒に含有する粒子よりも小さい粒子を含有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

e) 前記の第二の乾燥された分子篩触媒の粒子をか焼する工程をさらに含む、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 請求項に記載の方法。

【請求項 6】

第一の乾燥された分子篩触媒の粒度が、か焼後、その粒子の少なくとも 10 重量 % が 20 μm 以下の平均粒径を有するような粒度である、請求項 4 又は請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

第一の乾燥された分子篩触媒の粒度が、か焼後、その粒子の 10 重量 % より多くが 10 μm 以下の平均粒径を有するような粒度である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

第一の乾燥された分子篩触媒の粒度が、か焼後、その粒子の 5 重量 % より多くが 250 μm 以上の平均粒径を有するような粒度である、請求項 4 又は請求項 5 のいずれか 1 請求項に記載の方法。

【請求項 9】

第一の乾燥された分子篩触媒粒子の少なくとも一部が破断するように、第一の乾燥した分子篩触媒を水と配合させることを混合下で行う、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

第一の乾燥された分子篩触媒と配合される前に、水が実質的に中性の pH である、請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 請求項に記載の方法。

【請求項 11】

スラリーが、10 rpm において No. 3 スピンドルを有する Brookfield (ブルックフィールド) L V - D V E 粘度計を用いて測定された 100 cP 乃至 9,000 cP の粘度を有する、請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 請求項に記載の方法。

【請求項 12】

c) において生成されるスラリーが、10 重量 % 乃至 75 重量 % の固体含量を有する、請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 請求項に記載の方法。

【請求項 13】

e) において得られる分子篩触媒粒子が、1 重量 % / 時間以下の、好ましくは 0.7 重量 % / 時間以下の、最も好ましくは 0.3 重量 % / 時間以下の、EMARI を有する、請求項 5 乃至 12 のいずれか 1 請求項に記載の方法。

【請求項 14】

e) において得られる分子篩触媒粒子が、その粒子の 50 重量 % が 30 μm より大きく 150 μm より小さい直径を有するような粒度を有する、請求項 5 乃至 請求項 13 のいずれか 1 請求項に記載の方法。

【請求項 15】

d)におけるスラリーを乾燥することが噴霧乾燥による、請求項1乃至14のいずれか1請求項に記載の方法。

【請求項 16】

第一の乾燥された分子篩触媒がシリコアルミノ磷酸塩分子篩を含有する、請求項1乃至15のいずれか1請求項に記載の方法。

【請求項 17】

シリコアルミノ磷酸塩分子篩が、S A P O - 1 8、S A P O - 3 4、S A P O - 3 5、S A P O - 4 4、S A P O - 5 6、A L P O - 1 8 及びA L P O - 3 4、それらの金属含有分子篩並びにそれらの混合物から成る群から選ばれる、請求項16に記載の方法。

【請求項 18】

シリコアルミノ磷酸塩分子篩が、S A P O - 1 8、S A P O - 3 4、A L P O - 3 4 及びA L P O - 1 8、それらの金属含有分子篩並びにそれらの混合物から成る群から選ばれる、請求項17に記載の方法。

【請求項 19】

シリコアルミノ磷酸塩分子篩が、C H A、A E I、又はC H AとA E Iの組み合わせの骨組種を有するシリコアルミノ磷酸塩分子篩から成る群から選ばれる、請求項18に記載の方法。

【請求項 20】

第一の乾燥された分子篩触媒が、水和アルミナ、シリカ及び/又は他の無機酸化物ゾルから成る群から選ばれるバインダーを含有する、請求項1乃至19のいずれか1請求項に記載の方法。

【請求項 21】

バインダーがアルミニウムクロロヒドレートである、請求項20に記載の方法。

【請求項 22】

第一の乾燥された分子篩触媒が、クレー、クレー種組成物及びそれらの混合物から成る群から選ばれる充填剤を含有する、請求項1乃至21のいずれか1請求項に記載の方法。

【請求項 23】

(i)分子篩、バインダー及び水を含有する組成物を混合する工程、

(ii)その組成物を乾燥し、一緒に結合されて個々の分子篩粒子より大きい触媒粒子を生成する分子篩粒子を含有する触媒粒子から構成される第一の乾燥された分子篩触媒を生成する工程、

(iii)工程(ii)において得られる第一の乾燥された分子篩を、1乃至22のいずれか1請求項に記載の方法において用いる工程

を含む、望ましくない性質を有する分子篩触媒粒子を再循環させる方法。

【請求項 24】

触媒粒子がか焼に付された後に、0.7重量% / 時間以下の、好ましくは0.3重量% / 時間以下の、E M A R Iを有する触媒粒子を含有する、か焼された分子篩触媒組成物。

【請求項 25】

少なくとも一つのオキシジエネートを含有する供給原料を請求項24に記載の分子篩触媒組成物又は請求項1乃至22のいずれか1請求項に記載の方法により生成される分子篩触媒粒子と接触させる工程を含む、オレフィン生成物を生成する方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 02/34085
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01J37/00 B01J37/04 B01J29/85		
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 B01J		
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) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 21651 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 6 May 1999 (1999-05-06) cited in the application page 6, line 15 - line 21; example 1 ---	1-28
X	EP 0 359 841 A (UNION CARBIDE CORP) 28 March 1990 (1990-03-28) example 5 ---	1-28
X	EP 0 359 843 A (UNION CARBIDE CORP) 28 March 1990 (1990-03-28) example 1 ---	1-28
X	US 5 998 329 A (SMILEY LEONARD HARRIS ET AL) 7 December 1999 (1999-12-07) column 8, line 60 -column 9, line 10; figure 1 ---	1-28 -/-
<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.
<p>^a Special categories of cited documents :</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>*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</p> <p>*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</p> <p>*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.</p> <p>*Z* document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 28 January 2003	Date of mailing of the international search report 06/02/2003	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Schoofs, B	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Intel al Application No PCT/US 02/34085
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 816 342 A (PLANK C ET AL) 11 June 1974 (1974-06-11) column 11, line 5 - line 21; example 1 ----	1-28
P,X	WO 02 070132 A (STANDARD OIL CO) 12 September 2002 (2002-09-12) page 3, line 17 -page 4, line 2 page 5, line 13 - line 22 page 7, line 1 - line 2 ----	1-28
P,X	WO 02 05950 A (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC) 24 January 2002 (2002-01-24) page 26, line 6 - line 8; figure 2 ----	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 02/34085

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9921651	A	06-05-1999	AU WO	9805598 A 9921651 A1	17-05-1999 06-05-1999
EP 0359841	A	28-03-1990	EP AU AU DE DE	0359841 A1 616904 B2 2239388 A 3883236 D1 3883236 T2	28-03-1990 14-11-1991 29-03-1990 16-09-1993 20-01-1994
EP 0359843	A	28-03-1990	CA DK JP JP JP NO ZA EP AU AU CN DE DE US	1315300 A1 527688 A 2022877 C 2102726 A 7045015 B 884172 A ,B, 8807238 A 0359843 A1 609186 B2 2239488 A 1041932 A ,B 3876624 D1 3876624 T2 4973792 A	30-03-1993 23-03-1990 26-02-1996 16-04-1990 17-05-1995 21-03-1990 25-10-1989 28-03-1990 26-04-1991 29-03-1990 09-05-1990 21-01-1993 09-06-1993 27-11-1990
US 5998329	A	07-12-1999	US AU CA DE DE EP JP JP KR WO	6074983 A 2817395 A 2192548 A1 69508398 D1 69508398 T2 0765191 A1 3205559 B2 10501738 T 221174 B1 9535162 A1	13-06-2000 15-01-1996 28-12-1995 22-04-1999 04-11-1999 02-04-1997 04-09-2001 17-02-1998 15-09-1999 28-12-1995
US 3816342	A	11-06-1974	US BE CA DE GB JP NL	3939058 A 647947 A 955577 A1 1442888 A1 1070930 A 51048478 B 6405402 A ,B	17-02-1976 16-11-1964 01-10-1974 05-12-1968 07-06-1967 21-12-1976 16-11-1964
WO 02070132	A	12-09-2002	US WO	2002160192 A1 02070132 A2	31-10-2002 12-09-2002
WO 0205950	A	24-01-2002	AU WO US	7306401 A 0205950 A2 2002016522 A1	30-01-2002 24-01-2002 07-02-2002

フロントページの続き

(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 チャン、コン・フェン

アメリカ合衆国、テキサス州 77059、ヒューストン、スターリング・ウッド・ウェイ 44
43

(72)発明者 ボーン、スティーブン・エヌ

アメリカ合衆国、テキサス州 77339、キングウッド、サザン・ヒルズ 1111

(72)発明者 スプリンクル、ジェフェリー・ダブリュー

アメリカ合衆国、テキサス州 77520、ベイタウン、ワイルドライフ・ウェイ 6215

(72)発明者 シップリー、フラン・エイ

アメリカ合衆国、テキサス州 77532、クロスピー、メティコープ 18303

(72)発明者 クレム、ケネス・アール

アメリカ合衆国、テキサス州 77346、ハンブル、パイン・グリーン・レーン 74007

F ターム(参考) 4G069 AA02 AA08 BA01A BA01B BA02A BA07A BA07B BA10A BA10B BA37

BB20C BC16C BD12C CB02 DA08 EA02X EA02Y EB18X EC27 ED03

FA01 FB04 FB30 FB57 FC02 FC06 FC09 ZA41A ZA41B

4G169 AA02 AA08 BA01A BA01B BA02A BA07A BA07B BA10A BA10B BA37

BB20C BC16C BD12C CB02 DA08 EA02X EA02Y EB18X EC27 ED03

FA01 FB04 FB30 FB57 FC02 FC06 FC09 ZA41A ZA41B

4H006 AA02 AC13 BA71 DA10