

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成29年2月23日(2017.2.23)

【公表番号】特表2016-513060(P2016-513060A)

【公表日】平成28年5月12日(2016.5.12)

【年通号数】公開・登録公報2016-028

【出願番号】特願2015-557431(P2015-557431)

【国際特許分類】

C 01 B	39/44	(2006.01)
B 01 J	29/65	(2006.01)
B 01 J	35/02	(2006.01)
B 01 J	35/10	(2006.01)
B 01 J	37/10	(2006.01)
C 07 C	41/09	(2006.01)
C 07 C	41/16	(2006.01)
C 07 C	43/04	(2006.01)
C 07 C	51/09	(2006.01)
C 07 C	53/08	(2006.01)
C 07 B	61/00	(2006.01)

【F I】

C 01 B	39/44	
B 01 J	29/65	Z
B 01 J	35/02	A
B 01 J	35/10	3 0 1 H
B 01 J	37/10	
C 07 C	41/09	
C 07 C	41/16	
C 07 C	43/04	D
C 07 C	51/09	
C 07 C	53/08	
C 07 B	61/00	3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成29年1月19日(2017.1.19)

【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】

F E R骨格構造型を有する結晶性ゼオライトであって、該ゼオライトが約500nm以下の寸法をc-軸方向に有する結晶子を有するゼオライトを含む触媒の存在下、酢酸メチルおよびメタノールを接触させる工程を含む酢酸およびジメチルエーテルの併産方法。

【請求項2】

結晶子がc-軸方向に約350nm以下の寸法を有する請求項1記載の方法。

【請求項3】

結晶子がc-軸方向に約250nm以下の寸法を有する請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】

結晶子の少なくとも 70 % が c - 軸方向に約 250 nm 以下の寸法を有する請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

結晶子の c - 軸方向の寸法対 b - 軸方向の寸法の比が 3 : 1 以下となる寸法を有する請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

ゼオライトは、N₂ 吸着により測定されたメソ細孔容積を、少なくとも 0.1 cm³ / g で有する請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

N₂ 吸着により測定されたメソ細孔容積が、0.1 ~ 0.2 cm³ / g である請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

F E R 骨格構造型ゼオライトはアルカリ金属形態である請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

ゼオライトは、その陽イオン交換容量の 1 モル% ~ 60 モル% を、一つ以上のアルカリ金属陽イオンで占められた陽イオン交換容量を有する請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

アルカリ金属がセシウムである請求項 8 又は 9 記載の方法。

【請求項 11】

ゼオライトがフェリエライトである請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

触媒が耐火性酸化物バインダーを含む請求項 1 乃至 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

水を、方法における総供給物に基づき、0.1 ~ 60 モル% の範囲の量で方法に加える請求項 1 乃至 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

方法を気相で稼働する請求項 1 乃至 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

方法を 170 ~ 300 の温度で実施する請求項 1 乃至 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

方法を大気圧から 30 bar までの範囲の圧力で実施する請求項 1 乃至 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

ゼオライトは、請求項 18 乃至 33 のいずれか一項に記載の方法により調製される、請求項 1 乃至 16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

F E R 骨格構造型を有する結晶性ゼオライトを調製する方法であって、該ゼオライト結晶子は、c - 軸方向に約 500 nm 以下の寸法を有し、該方法は：

a) シリカ源、アルミナ源、アルカリ金属および飽和窒素含有複素環化合物を含む合成混合物であって、該混合物が、モルにおいて、

R⁺ / (R⁺ + M⁺) 0.2 - 1.0

O H⁻ / S i O₂ 0.05 - 0.5

H₂O / O H⁻ 41 - 500

S i O₂ / A l₂ O₃ 9 - 200

ここで、R は飽和窒素含有複素環化合物であり、M はアルカリ金属である組成を有する混合物を調製し；

b) 該混合物を攪拌しながら、90 ~ 200 の温度で加熱し；および

c) F E R 型ゼオライトを回収することを含む調製方法。

【請求項 19】

請求項 18 に記載の方法は：

d) 回収された F E R 型ゼオライトに存在する飽和窒素含有複素環化合物の少なくとも一部を、約 500 ~ 約 600 の温度で加熱することにより除去して、焼成ゼオライトを得て；

e) 焼成ゼオライトを、アンモニウムイオン源と接触させてアンモニウムイオン交換ゼオライトを提供し；および

f) アンモニウムイオン交換ゼオライトを、約 500 ~ 約 600 の温度で焼成して F E R 型ゼオライトの水素形態を得る

工程を更に含む請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

飽和窒素含有複素環化合物は複素 5 員環又は複素 6 員環を含む請求項 18 または 19 記載の方法。

【請求項 21】

複素環は 1 個から 2 個の窒素原子を含む請求項 20 記載の方法。

【請求項 22】

複素環は一つ以上のアルキル基で置換される 20 または 21 に記載の方法。

【請求項 23】

飽和窒素含有複素環化合物は N - アルキル飽和窒素含有複素環化合物である請求項 21 記載の方法。

【請求項 24】

飽和窒素含有複素環化合物は、ピロリジン、N - メチルピロリジン、およびピペリジンから選択される請求項 18 乃至 23 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 25】

合成混合物が 7 より大の pH を有する請求項 18 乃至 24 のいずれか一項に記載の方法。

。

【請求項 26】

合成混合物には追加の硫酸を含まない請求項 18 乃至 25 のいずれか一項に記載の方法。

。

【請求項 27】

シリカ源がコロイド状シリカである請求項 18 乃至 26 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 28】

コロイド状シリカが水における 20 ~ 40 重量 % のシリカの溶液である請求項 27 記載の方法。

【請求項 29】

アルカリ金属源が水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから選択される請求項 18 乃至 28 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 30】

合成混合物を 130 ~ 180 で加熱する請求項 18 乃至 29 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 31】

合成混合物を 130 ~ 150 で 17 日間以上加熱する請求項 30 記載の方法。

【請求項 32】

調製されたゼオライトの陽イオン交換部位の少なくとも 1 モル % が、一つ以上のアルカリ金属陽イオンで交換されている請求項 18 乃至 31 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 33】

ゼオライトがフェリエライトである請求項 32 記載の方法。

【請求項 34】

ゼオライトのアルカリ金属形態がセシウム形態である請求項 32 又は 33 記載の方法。