(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3937241号
(P3937241)
(45)発行日　平成19年6月27日(2007.6.27)　(24)登録日　平成19年4月6日(2007.4.6)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 29/70	(2006.01)	B01J	29/70	Z
C07C 11/02	(2006.01)	C07C	11/02	
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300
C07C 2/12	(2006.01)	C07C	2/12	

請求項の数 13　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平8-523948
(86)(22)出願日　平成8年1月29日(1996.1.29)
(65)公表番号　特表平10-513459
(43)公表日　平成10年12月22日(1998.12.22)
(86)国際出願番号　PCT/EP1996/000395
(87)国際公開番号　WO1996/024567
(87)国際公開日　平成8年8月15日(1996.8.15)
審査請求日　平成15年1月29日(2003.1.29)
(31)優先権主張番号　9502342.0
(32)優先日　平成7年2月7日(1995.2.7)
(33)優先権主張国　英国(GB)

(73)特許権者
エクソン　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　ニュージャージー州　07036　リンデン　イースト　リンデン　アベニュー　1900
(74)代理人
弁理士　中村　稔
(74)代理人
弁理士　大塚　文昭
(74)代理人
弁理士　宍戸　嘉一
(74)代理人
弁理士　竹内　英人

最終頁に続く

(54)【発明の名称】炭化水素処理及びそのための触媒

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

各粒子が、表面層が堆積されたコアを含み、

該コアが、珪素と、アルミニウム、ガリウム及び鉄からなる群から選択された少なくとも１つの元素とを含むゼオライトを含み、

該表面層が、珪素と、アルミニウム、ガリウム及び鉄からなる群から選択された少なくとも１つの元素とを含むゼオライトを含み、

該表面層のゼオライトが、該コアと同一の結晶構造を有し、かつ、該コアよりも高い珪素：選択元素の比を有することを特徴とする、オレフィンのオリゴマー化を触媒するための粒状分子篩。

【請求項２】

オリゴマー化条件下で、少なくとも１つのオレフィンを含む供給材料と、請求項１に記載の粒状分子篩を含むオレフィンオリゴマー化触媒とを接触させることを含む、オレフィンのオリゴマー化の方法。

【請求項３】

粒状分子篩のコアの珪素：選択元素の比が、最大で１２０：１である請求項２に記載の方法。

【請求項４】

粒状分子篩の表面層の珪素：選択元素の比が、少なくとも１５０：１である請求項２に記載の方法。

【請求項５】
粒状分子篩が、少なくとも２のＣＩ°を有する請求項２に記載の方法。
【請求項６】
粒状分子篩が、ＺＳＭ－２２である請求項２に記載の方法。
【請求項７】
粒状分子篩のコア及び/又は表面層の選択元素がアルミニウムである請求項２に記載の方法。
【請求項８】
粒状分子篩の全重量に対する表面層の重量割合が、２～２０％の範囲内にある請求項２に記載の方法。
【請求項９】
粒状分子篩の結晶サイズが、最大で５μｍである請求項２に記載の方法。
【請求項１０】
オレフィンが、２～１２個の炭素原子を含む請求項２に記載の方法。
【請求項１１】
１６０～３００℃の範囲の温度で行う請求項２～10のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１２】
オリゴマー生成物の分枝度を低減するためのオレフィンのオリゴマー化触媒としての請求項１に記載の粒状分子篩の使用。
【請求項１３】
請求項１に記載の粒状分子篩の製造方法であって、
珪素源と、アルミニウム、ガリウム及び鉄からなる群から選択された元素源と、一価の無機カチオン源とを含む水性合成混合物を加熱すること、ここで、
該合成混合物が、それらの中に分散された、珪素と、アルミニウム、ガリウム及び鉄からなる群から選択された元素とを含む分子篩のコア結晶を有し、
該コア結晶中の珪素の選択元素に対するモル比が、該合成混合物中の該珪素源中の珪素の該元素源中の選択元素に対するモル比より低く；並びに
該合成混合物から該コア結晶の表面上に分子篩の層の晶出をもたらすこと；を含む該製造方法。
【発明の詳細な説明】
本発明は、オリゴマー化を生じさせるための、炭化水素、具体的にはオレフィン系炭化水素の処理、及びそのような処理のための触媒に関するものである。
オレフィン系炭化水素は、アルコール類、それらから誘導されるエステル類及びエーテル類、アルデヒド類並びに酸等の多数の有益な生成物を製造可能にするための、ヒドロホルミル化、即ちオキソ法において、出発材料として使用される。これらの多くの最終用途では、線状又はわずかに枝分かれした炭化水素鎖には、より高度に枝分かれした鎖と比べて利点がある。
オキソ法自体において、更に、より一層枝分かれした鎖を有するオレフィンは、線状又はわずかに枝分かれした構造を有するものよりも反応性が低く、また、所定の分枝度（degree of branching）について、ある異性体類は、他のものより反応性が低い。
オレフィン系供給原料（好ましくはC_{4-20}、より好ましくはC_{6-15}のもの）が、低分子量の原出発材料のオリゴマー化（その反応の間に起こる転位のために、たとえ原材料が線状であったとしても、望ましくない高割合の多分枝オレフィンを生成し得る方法）により製造されることが多い。また、オレゴマー化により生じる、炭化水素鎖上において相互に接近した部位、若しくは該鎖の中心領域、又はその両方での枝分かれの位置により、更に、オキソ反応（oxo reaction）における分子の反応性が低減される。
枝分かれの程度の低い炭化水素が利点を有する他の分野があり、これらには、界面活性剤及びポリオレフィン安定化剤の製造におけるオレフィン類との反応による芳香族炭化水素のアルキル化が含まれる。
従って、炭化水素材料の分枝度が低減されたオレフィンオリゴマーを生成する方法を提供

することが必要とされる。
米国特許第5,284,989号（Mobil Oil CorporationのApelianら）には、オレフィン系炭化水素の触媒オリゴマー化における、中程度の孔サイズの型選択性の酸性の結晶性ゼオライトの使用が記載されており、また、生成物の直線性又は分枝度に影響を及ぼす要因についての議論がされている。ゼオライト粒子表面での酸活（acid activity）が、分枝生成物の製造に有利とされており、ゼオライト表面の脱アルミナ化（de-alumination）を行って、表面酸度、又は表面酸度の結晶内酸性部位活性度（intracrystalline acid site activity）に対する割合を低減する。その特許における広範な従来技術に記載の他の還元方法には、大量のアミンの、不活性な酸性部位への使用が含まれ；その特許についての発明は、表面酸性部位を不活性化するためのジカルボン酸の使用である。
米国特許第5,250,484号（MobilのBeckら）では、表面酸度は、触媒とアンモニアボラン溶液とを接触させ、焼成して、該表面上に不活性セラミック層を形成することにより低減している。米国特許第4,788,374号（MobilのChuら）では、表面酸度は、フルオリドの存在下でメタロシリケートコアの表面上にシリカを結晶化させることにより該コア上にシリカシェルを形成することにより低減している。
本発明により、オレフィンのオリゴマー化の方法であって、オリゴマー化の条件下で、少なくとも１種のオレフィンを含む供給原料と、粒状分子篩を含むオレフィンオリゴマー化触媒とを接触させることを含み、
該分子篩の各粒子が、表面層が堆積されたコアを含み、
該コアが、珪素、及びアルミニウム、ガリウム及び鉄からなる群から選択された少なくとも１つの元素を含むゼオライトを含み、
該表面層が、珪素、及びアルミニウム、ガリウム及び鉄からなる群から選択された少なくとも１つの元素を含むゼオライトを含み、
該表面層のゼオライトが、該コアと同一の結晶構造を有し、かつ、該コアよりも高い珪素：選択元素の比を有することを特徴とする該方法を提供する。
また、本発明により、オレフィンのオリゴマー化を触媒することが可能な粒状分子篩であって、
該分子篩の各粒子が、表面層が堆積されたコアを含み、
該コアが、珪素と、アルミニウム、ガリウム及び鉄からなる群から選択された少なくとも１つの元素とを含むゼオライトを含み、
該表面層が、珪素と、アルミニウム、ガリウム及び鉄からなる群から選択された少なくとも１つの元素とを含むゼオライトを含み、
該表面層のゼオライトが、該コアと同一の結晶構造を有し、かつ、該コアよりも高い珪素：選択元素の比を有することを特徴とする該粒状分子篩を提供する。
更に、本発明により、オリゴマー生成物の分枝度を低減するためのオレフィンのオリゴマー化触媒としての粒状分子篩の使用であって、
該分子篩の各粒子が、表面層が堆積されたコアを含み、
該コアが、珪素、及びアルミニウム、ガリウム及び鉄からなる群から選択された少なくとも１つの元素を含むゼオライトを含み、
該表面層が、珪素、及びアルミニウム、ガリウム及び鉄からなる群から選択された少なくとも１つの元素を含むゼオライトを含み、
該表面層のゼオライトが、該コアと同一の結晶構造を有し、かつ、該コアよりも高い珪素：選択元素の比を有することを特徴とする該使用を提供する。
更に、本発明により、
珪素源と、アルミニウム、ガリウム及び鉄からなる群から選択された元素源と、一価の無機カチオン源とを含む水性合成混合物を加熱すること、ここで、
該合成混合物が、それらの中に分散された、珪素と、アルミニウム、ガリウム及び鉄からなる群から選択された元素とを含む分子篩のコア結晶を有し、
該コア結晶中の珪素の選択元素に対するモル比が、該合成混合物中の該珪素源中の珪素の該元素源中の選択元素に対するモル比より低く；並びに

該合成混合物から該コア結晶の表面上に分子篩の層の晶出をもたらすこと；
を含む、粒状分子篩の製造方法を提供する。
上述した本発明の態様のそれぞれにおいて、選択元素は、有利にはアルミニウムである。コアについて及び外層についての選択元素は、有利には、同一のものであるが、これは必須ではない。例えば、ガリウム含有外層が、アルミニウム含有コアの周囲にあってもよい。
有利には、得られた結晶性生成物を、アンモニウムイオン又はプロトンでイオン交換し、焼成して、酸性形態の分子篩を生じさせる。
有利には、焼成は、最高600℃、好ましくは最高500℃の温度で行う。
本発明の分子篩の製造方法の特徴の中には、通常、実際に行われている又は文献中に記載されている、当該技術分野において公知の方法と共通するものもある。
簡潔には、以下のように記載できる：
シリカ源が必要とされ；これは、例えば、コロイドシリカ懸濁液（例えば、商品名Ludoxの下に市販されているもの）であってもよく、又は微粉固体（例えば、商品名Aerosilの下に市販されているもの）であってもよい。
適切なアルミニウム源は、例えばアルカリ溶液中に予め溶解した$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$として、又はアルカリ溶液中に溶解されたアルミニウム塩（例えば、$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$）として合成混合物中に導入されたアルミナである。適切なガリウム源は、例えば、アルカリ溶液中に溶解されたGa_2O_3であり、鉄については、$Fe(NO_3)_3$が好ましい。以下の記載において、明瞭さのために、アルミニウムについてのみ言及することとする。
合成混合物は、例えばアルカリ金属（ナトリウム、カリウム又はセシウム等）の一価のカチオン源、又はアンモニウムイオン源を含む。これは、有利には、水酸化物の形態で提供され、それにより、アルミナが導入され得るアルカリ溶液が提供される。
有機構造ダイレクティング剤は、もしも存在するのなら、いわゆる型取り効果（templating effect）による所定の分子篩の形成に関連する。分子篩合成における有機分子の役割は、周知であり、例えば、LokらのZeolites（1983年）、第3巻、282-291頁及びMorettiらのChim. Ind.（Milan）67, No. 1 to 2, 21-34頁（1985年）に記載されている。有機構造ダイレクティング剤の作用は、結晶性のフレーム構造の製造において、該有機化合物が、周囲で結晶性フレーム構造が成長し、又は結晶化が起こり、特定の結晶フレーム構造が形成される型（template）として機能するものである。ZSM-22篩の製造に好ましいのは、12個までの炭素原子、好ましくは4、6、8、10及び12個の炭素原子を有するモノ及びジ－アミノアルカン類、例えば、1,6-ジアミノヘキサン（これが好ましい）、ジエチルアミン、1-アミノブタン又は2,2'-ジアミノジエチルアミン；8個までの炭素原子を有するアリールアミン類、複素環式有機化合物（例えば、N-エチルピリジニウム）；ポリアルキレンポリアミン類（例えば、トリエチレンテトラミン又はテトラエチレンペンタミン）及びアルカノールアミン類（例えば、エタノールアミン又はジエタノールアミン）である。
1,6-ジアミノヘキサンの好ましい型板をベースとする、型板Ｒの好ましい量は、合成混合物におけるＲ／SiO_2のモル比が0.025～0.4となるものである。
合成混合物中のSiO_2/Al_2O_3のモル比は、一般には、少なくとも150:1、好ましくは少なくとも250:1であり、1500:1程度に高くてもよい。３００：１～１５００：１、例えば３００：１～９００：１、特に300:1～600:1の比が特に好ましい。
結晶化後のゼオライト層におけるSiO_2/Al_2O_3モル比は、合成混合物中におけるモル比より30％まで低くてもよく；該合成混合物中の成分の割合を選択する際にこの差を考慮して、コア及び外層の比の所望の関係を確実なものにしてもよい。合成混合物中に分散されたコア結晶におけるSiO_2/Al_2O_3モル比は、有利には、最大で120:1であり、好ましくは40:1～120:1の範囲内であり、及びより好ましくは60:1～100:1の範囲内である。
アルミニウム含量の低さに加えて、合成混合物中の反応体の割合は、一般には、通常の合成混合物中におけるものより低く、合成混合物は、例えば、水でより高度に希釈されるべきである。コア材料を含む合成混合物は、例えば、85重量％まで、好ましくは50～80重量％の希釈剤（特には水）を含んでいてもよい。

有利には、結晶化は、120～180℃、好ましくは140～170℃でなされる。結晶化時間は、10～72時間、典型的には15～48時間であってもよい。
結晶化後、ゼオライトを、脱イオン水又は酸性水で洗浄し、そして、任意に乾燥又は焼成工程後にイオン交換して、酸性形態にしてもよい。
ゼオライトを、好ましくは、アンモニウムイオンで交換し、かつ、該アンモニウムイオンが分解する条件下（アンモニア及びプロトンの形成を伴う）に付して、ゼオライトの酸性形態を形成する。あるいは、酸性形態のものは、例えば、塩酸での酸性交換（acid exchange）により得ることができる。
アンモニウムイオンでの交換は、例えば、結晶を、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム又は水酸化アンモニウムの水溶液で処理することなどの任意の適切な方法により行うことができる。プロトンでの交換は、有利には、結晶を、希釈酸性溶液（例えばHCl）に接触させることにより行う。
アンモニウムイオン又はプロトンでの交換後、結晶を、有利には、120～600℃、好ましくは150～500℃の温度で焼成することができる。適切な焼成時間は、1時間～数日であり、その特定温度範囲の上方の温度では、より短い加熱時間とし、該特定温度範囲の下方の温度では、より長い加熱時間とする。
従って、例えば、結晶は、400℃の温度で、1～20時間焼成してもよい。一般には、120℃の温度では、少なくとも2日、好ましくは3～5日の長期焼成時間が、適切な気孔率を達成するために必要であろう。
篩は、後処理（蒸熱（steaming）等による）することができ、又は、製造の間の導入もしくはその後のイオン交換のいずれかにより他のカチオンを含ませてもよく、適切なカチオンの例は、Ni、Cd、Cu、Zn、Pd、Ca、Ｂ、Ti及び稀土類金属類である。
有利には、本発明の分子篩は、後述する改良束縛指数（a refined constraint index）が、2より高く、及び好ましくは10より高い。
改良束縛指数ＣＩ°は、J. A. Martens, M. Tielen, P. A. Jacobs及びJ. WeitkampのZolites（1984年）の98頁並びにP. A. Jacobs及びJ. A. MartensのPure and Applied Chem（1986年）の58巻の1329頁に、n-デカンのヒドロ異性化（hydro-isomerization）の5%転化で生じた5-メチルノナンに対する2-メチルノナンの比として定義されている。
2～10のＣＩ°を有する分子篩の例としては、ZSM-5、ll、12、35、38、48及び57、SAPO-11、MCM-22並びにエリオナイト（erionite）があり、5～10のＣＩ°を有するものが好ましい。10より高いＣＩ°を有する分子篩の例（従って最も好ましい例）としては、ZSM-22、ZSM-23及び数種のフェリエライト類（ferrierite）がある。
2種以上の分子飾を含む混合物を使用することも、本発明のオリゴマー化方法の範囲内のことである。
分子篩又はゼオライト触媒は、有利には、米国特許第4556477号及びWO 93/25475号に記載されたZSM-22であり、これらの文献は、本件明細書に含まれるものとする。
有利には、5μｍまで、好ましくは、0.05～5μｍ、より好ましくは、0.05～2μｍ、及び最も好ましくは0.1～1.0μｍの分子篩結晶サイズを使用することができる。
本発明の分子篩の全重量をベースとする、表面層により表される重量割合は、例えば、焼成後、5～20%、通常8～15%の範囲内である。
分子篩は、グラニュール、パウダー又は他の型（例えば押出物）の形態で使用することができる。押出物は、有利には、分子篩、及びバインダー（例えば、アルミナ、シリカ、アルミノシリケート又はクレー）を含み、その篩のバインダーに対する重量は、10：90～90：10の割合、好ましくは20：80～80：20の割合である。篩及びバインダーは、例えば、最初に、それらを、水の存在下で混合し、押出又は他の造形（例えばペレット化）することにより複合体化する（composite）ことができる。
供給原料のオレフィンは、2～12個、好ましくは2～6個の炭素原子を含み；より好ましくは、オレフィン供給原料は、プロペン、ブテン及び／又はペンテンを含む。
本発明のオリゴマー化方法についての反応条件は、新規な触媒の使用を除いては、同一のオレフィンをオリゴマー化させる従来の方法の作業条件に従っていてもよい。

オレフィンは、例えば、液相又は好ましくは気相の不活性希釈剤（例えば、飽和炭化水素）との混合で、触媒に供給することができる。プロペンを含む供給原料について、適切な希釈剤は、プロパンであり、有利には、プロペン：プロパンの割合は、90：10～10：90、好ましくは10：90～60：40、特に好ましくは約50：50の重量割合である。同様に、ブテン供給原料について、適切な希釈剤は、ブタンであり、オレフィン：飽和物（saturate）の重量での割合は、90：10～10：90、好ましくは75：25～50：50、特に好ましくは約2：1である。供給原料は、有利には、水和物であり；好ましくは、0.05～2重量％の水を含む。所望の割合の水は、その供給原料を、適切な温度、例えば、25～60℃で飽和させること、又はポンプにより水を注入することにより導入することができる。

オリゴマー化は、160～300℃、好ましくは170～260℃及び最も好ましくは180～260℃の温度で、5～10MPa、好ましくは6～8MPaの圧力で、かつ0.1～20、好ましくは0.5～10、及び最も好ましくは0.75～3.5whsvのオレフィン空間速度（olefin hourly space velocity）で行うことができる。

通常の従来の触媒（例えばZSM-22）を用いるオレフィンオリゴマー化においては、転化率の減少に伴って、ダイマーへの選択性（ブテンからオクタンへのもの）が高まるが、また分枝度も高くなる。しかしながら、本発明の触媒を用いると、驚くべきことに、低転化率で、ダイマーへの選択性が、分枝度の低下により維持されかつ達成される。従って、オリゴマー化を、低転化率で行うことができ、未反応モノマーをオリゴマーから分離し、リサイクルすることができ、生成物中の線状性の損失なしに高ダイマー選択性を得ることができる。

更に、本発明の触媒には、その後のアミン処理を必要とせずに、焼成により容易に再生可能であるという従来の大量アミン処理材料を越える、付加的な利点がある。更に、本発明の触媒は、より分枝度の低い生成物にオレゴマー化する能力における再生の点において、最初に製造したような本発明の触媒となんら変わるところがない。

以下の実施例により本発明を説明するが、その中に記載の部及び割合は、特に示さない限り、重量によるものである。

実施例1～3

触媒の製造

実施例1

合成混合物の製造：

溶液Ａ：

成分	部
H_2O	229.64
$Al_2(SO_4)_3\ 18H_2O$	0.6538
NaOH（98.4％）	2.11
1,6-ジアミノヘキサン	12.85

成分を、記載順に水に溶解させた。

溶液Ｂ：

成分	部
Ludox AS-40（コロイドシリカ）	54.81

溶液Ａ及びＢを約3分間混合し、平滑な白っぽいゲル（合成混合物）を製造した。

混合物Ｃ：

成分	部
ZSM-22（H_2O 含量1.18%）	50.00
SiO_2/Al_2O_3モル比 73:1	
H_2O	50.09

ZSM-22の粒子サイズ≦1μｍ
混合物Ｃの成分を5分間混合して、非常に粘稠なペーストを得た。72.54部の合成混合物（溶液Ａ及びＢ）を添加し、15分間混合した。容易に注入可能な均質物を得た。
最終合成混合物のモル組成物（結晶を除く）は：
26.4 Na_2O/112.6 R/Al_2O_3/372 SiO_2/26580 H_2O
（式中、Ｒは、1,6-ジアミノヘキサンである）であった。
混合物は、28.7%の予備成形したZSM-22結晶を含んでいた。
80.87部の合成混合物を、ステンレス鋼のオートクレーブに移して、2時間で160℃に加熱し、この温度で48時間維持した。
生成物を濾過し、500部の水で3回洗浄してpH9.4にし、その後、125℃で乾燥し；25.88部の乾燥生成物を回収した。乾燥後の生成物は、非常に黄色がかった外観を有し、そのコアが、シリカ－リッチのZSM-22外層又はシェルで覆われていることを示していた。シェルのコアに対する重量比の計算は以下のとおりであった：

合成混合物の部×予備成形結晶のフラクション	
（80.87×0.287）	23.21
乾燥生成物の部	25.88
ゲイン	2.67
シェル／未焼成コアの比	2.67/23.21、即ち0.12

焼成の際に12%のシェルの重量損失があるとの仮定の下で、焼成シェルのコアに対する期待重量割合は、約0.10：1である。
乾燥生成物におけるＸ線回析（ＸＲＤ）により、クリストバライト（crystobalite）でほんのわずか汚染されたZSM-22の構造が示された。

実施例2

実施例1の手順に従って、53.0 Na_2O/226 R/Al_2O_3/746 SiO_2/61045 H_2O（式中、Ｒは、1,6-ジアミノヘキサンである）のモル組成の最終合成混合物を得た（29.32%の予備成形されたZSM-22を含む）。
111.24部の微結晶含有合成混合物を、室温のオーブン中に置かれたステンレス鋼のオートクレーブに移した。オーブンを2時間で158℃に加熱し、該温度で24時間維持した。
得られた結晶性生成物を、水で繰り返し洗浄し、125℃で40時間乾燥させた。35.8部の乾燥生成物を回収した。実施例1で記載したような焼成により、未焼成シェル：コアの重量比は、0.10：1であり、期待焼成シェル：コア比は約0.09：1であった。ＸＲＤにより、純粋な結晶性ZSM-22構造が示された。

実施例3

合成混合物の製造：
溶液Ａ：

成分	部
$Al_2(SO_4)_3$ $18H_2O$	0.2193
NaOH（98.4%）	2.10
1,6-ジアミノヘキサン	12.87
H_2O	175.00

最初の3成分を、記載順に175部の水中に溶解した。54.82部のコロイドシリカ（Ludox AS40）溶液Ｂをミキサー中に置き、溶液Ａをミキサーの内容物の上に注入し、溶液Ａを製造した容器を54.67部の水で水洗し、その後該水洗水をミキサーに注入した。含有物を3分間攪拌して混合物Ｃを得た。40.46部の水に44.13部の混合物Ｃを添加し、その後、該希釈材料を、35.02部のZSM-22結晶を用いて混合した。5分間の混合の後、78.9 Na_2O/336 R/Al_2O_3/1112 SiO_2/85320 H_2O（式中、Ｒは、1,6-ジアミノヘキサンである）のモル組成を有し、乾燥重量含量29.0％のZSM-22種を有する、粘稠であるが、注入可能な素材Ｄを得た。110.05部の素材Ｄを室温のオーブン中に置かれたステンレス鋼のオートクレーブに移した。オーブンを3時間で150℃に加熱し、該温度で24時間維持した。分離結晶性生成物を3回洗浄して、9.4のpH（最終洗浄水）を達成した後、120℃で一晩乾燥させ、35.75部の乾燥生成物を得た。実施例1に記載したような計算では、0.12：1の未焼成シェル：コアの重量比、及び0.10：1の予測焼成シェル：コア重量比が示された。

実施例1～3のぞれぞれにおいて、生成物を、0.5N NH_4Cl溶液でカチオン交換し、洗浄し、かつ400℃で16時間焼成した。

実施例4及び5並びに比較例Ａ、Ｂ及びＣ

オレフィンのオリゴマー化

以下の実施例を行って、本発明により製造した触媒の、オレフィンのオリゴマー化の際の有効性を証明した。それぞれのケースにおいて、供給原料は、40℃の水蒸気で飽和された、およそオレフィン65％及び飽和物35％の割合でブタンで希釈された混合ブテン供給原料とした。反応器の温度を、各ケースにおいて経過日数に伴って上昇させながら、205～235℃の範囲内に維持した。反応器の圧力を、約7MPaで維持した。

使用した従来の触媒は、（a）上述の実施例1～3でコア結晶として使用したZSM-22触媒（以下の表1及び2では“ペアレント（Parent）”と呼ぶ）、及び（b）コリジン処理したZSM-22であり；（a）及（b）の両方の触媒を、直径5mmの押出物に成形し；本発明の触媒及び触媒（a）をパウダーとして使用した。表1は、205℃、7MPa、重量空間速度1.3ｇオレフィン／ｇ触媒／時間でのブテン転化における触媒活性度を示す。

表1

No.	触媒	転化％
比較例Ａ	(a)ペアレント、パウダー	97.0
比較例Ｂ	(a)ペアレント、押出物	80.3
比較例Ｃ	(a)コロイジン処理、押出物	8.1
実施例４	実施例１、パウダー	91.3
実施例５	実施例２、パウダー	84.9

実施例6～13

これらの実施例では、実施例1及び2並びに比較例Ｂ及びＣの触媒をブテンの二量化において使用し、得られたオクテンの分枝度を比較した。使用した供給原料及び条件は、上述の実施例4及び5のものとしたが、供給速度及びその結果として空間速度を変更して、異なる転化率を得た。結果を以下の表2に概要する。

表2

No.	触媒例	ブテン転化(%)	オクテン異性体(%) 線状	モノ分枝	ジ分枝	トリ分枝	平均分枝度	ダイマーへの選択性(%)
比較例D	比較例B	74.8	4.2	40.6	50.2	5.0	1.56	49.5
比較例E	比較例B	84.6	3.9	39.3	52.3	4.5	1.57	48.4
比較例F	比較例B	90.2	4.3	42.2	49.8	3.7	1.53	45.0
比較例G	比較例B	96.1	5.8	47.4	44.9	2.0	1.43	31.7
比較例H	比較例C	73.5	8.4	66.4	23.4	0.8	1.18	58.2
7	1	73.9	6.1	56.3	35.1	2.5	1.34	58.2
8	1	79.5	5.6	54.6	37.2	2.5	1.37	57.8
9	1	91.3	4.2	45.2	47.0	3.5	1.50	48.5
10	1	93.4	4.7	47.1	46.0	2.2	1.46	46.1
11	2	72.7	5.5	58.1	33.1	3.3	1.34	56.9
12	2	81.1	5.5	56.0	35.9	2.7	1.36	61.1
13	2	91.5	5.4	52.2	40.5	1.9	1.39	56.5
14	2	95.0	6.8	63.4	27.8	1.9	1.25	47.3

フロントページの続き

(74)代理人
弁理士 今城 俊夫
(74)代理人
弁理士 小川 信夫
(74)代理人
弁理士 村社 厚夫
(72)発明者 ヴェーレルス ウィム エルマン
ベルギー ベー２６５０ エーデジャン ジョゼフ ド ヴューステルストラート ９８
(72)発明者 マルタン ルーク ロジェ マルク
ベルギー ベー１８６０ メーズ プランサンベームドラーン ３
(72)発明者 ヴェルデュイアン ジョアーネス ペートル
ベルギー ベー３０６１ レーフダール ヴリーエギュイ ２８

審査官 品川 陽子

(56)参考文献 米国特許第０４８６８１４６（ＵＳ，Ａ）
米国特許第０４７８８３７４（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01J 29/70
C07B 61/00
C07C 2/12
C07C 11/02