

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6229274号
(P6229274)

(45) 発行日 平成29年11月15日(2017.11.15)

(24) 登録日 平成29年10月27日(2017.10.27)

(51) Int. Cl.	F I	
CO1B 39/36 (2006.01)	CO1B 39/36	
BO1J 29/40 (2006.01)	BO1J 29/40	Z
CO7C 1/20 (2006.01)	CO7C 1/20	
CO7C 11/06 (2006.01)	CO7C 11/06	
CO7B 61/00 (2006.01)	CO7B 61/00	300

請求項の数 11 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2013-30802 (P2013-30802)	(73) 特許権者	000003300 東ソー株式会社
(22) 出願日	平成25年2月20日 (2013.2.20)		山口県周南市開成町4560番地
(65) 公開番号	特開2013-209282 (P2013-209282A)	(72) 発明者	高光 泰之 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内
(43) 公開日	平成25年10月10日 (2013.10.10)	(72) 発明者	山本 和明 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内
審査請求日	平成28年1月13日 (2016.1.13)		
(31) 優先権主張番号	特願2012-41170 (P2012-41170)		
(32) 優先日	平成24年2月28日 (2012.2.28)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
		審査官	小野 久子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 MF I 型ゼオライト、及び、MF I 型ゼオライトを含む触媒、並びに、前記触媒を使用する低級オレフィン製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粒子径が10nm以上200nm以下であり、P/A1モル比が0.2以上1.0以下であり、粒子表面のリン濃度を粒子内部のリン濃度で割った値が1以上2.3以下であって、アルカリ土類金属を含まないことを特徴とするMF I 型ゼオライト。

【請求項2】

P/A1モル比が0.5以上1.0以下であることを特徴とする請求項1に記載のMF I 型ゼオライト。

【請求項3】

P/A1モル比が0.8以上1.0以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のMF I 型ゼオライト。

【請求項4】

粒子径が10nm以上100nm以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のMF I 型ゼオライト。

【請求項5】

骨格アルミニウムの量を全体のアルミニウム量で割った値が0.5以上1以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のMF I 型ゼオライト。

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載のMF I 型ゼオライトを含み、エタノール、エーテル及び不飽和鎖状炭化水素の群から選択された少なくとも一つから低級オレフィンを製造するた

めの触媒。

【請求項 7】

エタノール、エチレン及びジエチルエーテルからなる群の少なくとも一つから低級オレフィンを製造するための請求項 6 に記載の触媒。

【請求項 8】

低級オレフィンがプロピレンであることを特徴とする請求項 7 に記載の触媒。

【請求項 9】

請求項 6 に記載の触媒を使用して、エタノール、エチレン及びジエチルエーテルからなる群の少なくとも一つから低級オレフィンを製造する方法。

【請求項 10】

エタノールから低級オレフィンを製造することを特徴とする請求項 9 に記載の低級オレフィンを製造する方法。

【請求項 11】

低級オレフィンがプロピレンであることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の低級オレフィンを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リンを含有し、且つ、粒子径が nm オーダーと微細な MFI 型ゼオライト、その MFI 型ゼオライトを含む触媒、及び、その触媒を使用するアルコール、エーテル及び不飽和鎖状炭化水素の群から選択された少なくとも一つからプロピレン等の低級オレフィンを製造する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年は地球温暖化対策のために、メタノールではなくバイオエタノール、特にエタノールを原料としたオレフィン合成が多く検討されている。エタノールを原料にしたときの反応はメタノールを原料にしたときの反応とは機構が異なることが明らかにされつつあり、エタノール原料に特化した高性能触媒の開発が望まれている。

【0003】

エタノールから低級オレフィンを合成するための触媒として、リンを担持した MFI 型ゼオライトが高い性能を示すことが知られている。例えば、特許文献 1 にはジルコニウム及びリンで修飾した MFI 型ゼオライト触媒が開示されている。特許文献 2 には鉄とリンを含有した MFI 型ゼオライト触媒が開示されている。特許文献 3 と特許文献 4 にはリンを担持した MFI 型ゼオライト触媒が開示されている。しかし、いずれの特許文献にも、担体として使用される MFI 型ゼオライトの好ましい粒子径については言及がない。特許文献 5 にはリン担持したゼオライト触媒の粒子径について記載があるが、2 μm 未満が好ましいと記載されているが、更に小さい、nm オーダーの小さな粒子径に関する記載がない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2007 - 290991 公報

【特許文献 2】特開 2010 - 013401 公報

【特許文献 3】特開 2011 - 105670 公報

【特許文献 4】国際公開第 2011 / 089262 パンフレット

【特許文献 5】国際公開第 2003 / 020667 パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

エタノールからのオレフィン合成に使用されていた触媒はプロピレン選択率が十分では

10

20

30

40

50

なく、より高いプロピレン選択率を備えた触媒が望まれていた。

【0006】

本発明は、より高いプロピレン選択率を備えた触媒を与える、リンが含有され、且つ、nmオーダーの小さな粒子径を有するMFI型ゼオライト、及び、前記MFI型ゼオライトを含んだ触媒を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は前項課題を解決すべく鋭意研究を行い、粒子径が微細であり、且つ、リンを含有するMFI型ゼオライトが、高いプロピレン選択率を有し、劣化しにくい触媒となることを見出した。

10

【0008】

更には、これを含む触媒を用いると、エタノール、エチレン及びジエチルエーテルからなる群の少なくとも一つから、高い選択率でプロピレンが製造できること、特にエタノールから、プロピレンが高い選択率で製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

以下、本発明のMFI型ゼオライトについて説明する。

【0010】

本発明において、MFI型ゼオライトとは国際ゼオライト学会で定義される構造コードMFIに属するアルミノシリケート化合物を示す。

20

【0011】

本発明のMFI型ゼオライトのアルミニウムに対するリンのモル比（以下、「P/A1モル比」という）は0.2以上1.0以下であり、好ましくは0.5以上1.0以下であり、更に好ましくは0.8以上1.0以下である。

【0012】

本発明のMFI型ゼオライトの粒子径は、10nm以上200nm以下であり、好ましくは10nm以上100nm以下であり、より好ましくは30nm以上100nm以下である。

【0013】

この範囲のP/A1モル比及び粒子径を兼ね備えることで、本発明のMFI型ゼオライトはプロピレン選択率が高く、耐熱性が良好となる。これにより、本発明のMFI型ゼオライトを触媒として使用する際に、時間経過による触媒の劣化が少なくなる。

30

【0014】

本発明において粒子径は、外表面積から以下の式を用いて算出した粒子径として求めることができる。

【0015】

【数1】

$$\text{粒子径}(m) = \frac{6}{\text{外表面積}(m^2/g)} \left(\frac{1}{2.29 \times 10^6} + 0.18 \times 10^{-6} \right)$$

40

この場合の外表面積は、液体窒素温度における一般的な窒素吸着法を行い、t-plot法から求めることができる。例えば、t(=吸着層の厚み)=0.6~1nmの測定点を直線近似し、その傾きから外表面積を求めることができる。

【0016】

なお、MFI型ゼオライトの粒子径を測定する別の方法としては、走査型電子顕微鏡(SEM)や透過型電子顕微鏡(TEM)の写真から任意の粒子を10個以上選んで、その表面積平均直径を求める方法がある。

【0017】

粒子径の測定方法により、得られる粒子径が異なる場合がある。しかしながら、上記式により求めた粒子径を本発明の範囲とすることで、本発明のMFI型ゼオライトが高いプ

50

ロピレン選択率を有する触媒となりやすい。

【0018】

本発明のMFI型ゼオライトに含有されるリンの状態は特に限定されない。

【0019】

本発明のMFI型ゼオライトの SiO_2 / Al_2O_3 モル比は特に限定されない。好ましい SiO_2 / Al_2O_3 モル比として、5以上300以下を例示することができる。その理由は、 SiO_2 / Al_2O_3 モル比が5以上300以下であれば、本発明のMFI型ゼオライトを触媒として使用した場合、耐熱性が高くなることに加え、反応速度が高くなるからである。

【0020】

本発明のMFI型ゼオライトは粒子径が微細なため、含有されたリンが粒子内に均一に存在する。MFI型ゼオライトにリンを含有させる場合、粒子外周の濃度が高く、内部の濃度が低いことが知られているが(例えば、Journal of Catalysis 124(1990)367-375)、本発明のMFI型ゼオライトでは濃度差が小さい。これは触媒活性が均一になる点で好ましい。

【0021】

リンの濃度差は、粒子表面のリン濃度を粒子内部のリン濃度で割った値が指標になる。この値が1に近いほど理想的な含有状態である。本発明のMFI型ゼオライトでは、値は特に必須ではないが、2.7以下、好ましくは2.5以下、更に好ましくは2.3以下である。

【0022】

また、リン濃度が均一になった結果、触媒調製中におけるゼオライト骨格からの脱アルミニウムも抑制される。リンは骨格アルミニウムを安定化させることが知られているが、不均一に含有されているとその効果が十分でなくなる。

【0023】

脱アルミニウムの量は、骨格アルミニウムの量を全体のアルミニウム量で割った値が指標となる。この値が1に近いほど理想的な含有状態である。本発明のMFI型ゼオライトでは、値は特に必須ではないが、0.5以上、好ましくは0.6以上である。

【0024】

<本発明のMFI型ゼオライトの製造方法>

本発明のMFI型ゼオライトは、粒子径10nm以上200nm以下のゼオライトにリンを含有させることで製造することができる。

【0025】

原料のゼオライトは粒子径が10nm以上200nm以下であり、かつ、その結晶構造がMFI型であれば、その製造方法は特に限定されない。例えば、水、テトラプロピルアンモニウム塩等の構造指向剤、水酸化物イオン、珪酸ソーダ水溶液等のシリカ源、及び水酸化アルミニウム等のアルミナ源からなる原料組成物を水熱合成して、原料のゼオライトを製造する方法を挙げることができる。

【0026】

原料のゼオライトにリンを含有させることで、本発明のMFI型ゼオライトを製造することができる。

【0027】

原料のゼオライトにリンを含有させる方法は特に限定されず、リン酸化合物を含浸法やイオン交換法によって、リンを原料のゼオライトに含有させることができる。リン酸化合物は特に限定されず、リン酸二水素アンモニウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸、モノアルキルホスフィン、ジアルキルホスフィン、トリアルキルホスフィン、トリアルキルホスフィンオキシド、トリアルキルリン酸、トリアルキルホスフィン sulfid、ホスホン酸、亜ホスフィン酸、亜リン酸、亜ホスホン酸、ホスホン酸エステル、亜ホスフィン酸エステル、亜リン酸エステル、亜ホスホン酸エステルなどのいずれか一種以上を用いることができる。中でもリン酸アンモニウム塩が好ましい。

【0028】

<本発明のMFI型ゼオライトを用いた低級オレフィンの製造方法>

本発明のMFI型ゼオライトは、アルコール、エーテル及び不飽和鎖状炭化水素の群から選択された少なくとも一つ（以下、「原料炭化水素」という）と接触させることで低級オレフィン製造用触媒として使用することができる。更には、エタノール、エチレン及びジエチルエーテルからなる群から選択された少なくとも一つと接触させることでプロピレン製造用触媒として使用することができる。具体的には、本発明のMFI型ゼオライトとエタノールとを接触させることで、プロピレンを効率よく製造できる触媒とすることができる。

【0029】

本発明の低級オレフィンの製造方法において、原料炭化水素を低級オレフィンの原料とすることができる。原料炭化水素は、エタノール、エチレン及びジエチルエーテルからなる群から選択された少なくとも一つであることが好ましい。原料にこれらの原料炭化水素を用いることで、低級オレフィンの中でも特にプロピレンの選択率が高くなりやすい。

【0030】

ここで、本発明において低級オレフィンとは、炭素数が3～4（C3からC4まで）のオレフィンを指す。

【0031】

本発明の低級オレフィンの製造方法では、本発明のMFI型ゼオライトと原料炭化水素を接触させる。その方法は任意のもので行うことができる。

【0032】

本発明のMFI型ゼオライトを触媒として用いる場合、その形状は任意である。例えば、粉状、粒状、ペレット状、ハニカム状等、種々の形状で使用することができる。

【0033】

本発明における原料炭化水素から低級オレフィンを製造する方法においては、本発明のMFI型ゼオライトを触媒として使用する前に、これを、室温～800、好ましくは400～700で、窒素等の不活性ガスで1～10時間、安定化処理を実施して、ゼオライト中に吸着している物質を除いて細孔を利用可能な状態とすることが好ましい。

【0034】

また、本発明のMFI型ゼオライトを原料炭化水素から低級オレフィンを合成する触媒として使用する場合、その反応における反応圧力は、常圧あるいは加圧のいずれでも実施できるが、簡便であるため常圧を使用することが好ましい。

【0035】

本発明のMFI型ゼオライトを触媒として用いた低級オレフィンの製造において、原料炭化水素と触媒との反応様式は特に限定されない。反応様式として、例えば、固定床、移動床、流動床等の形式の反応器を使用し、上記の触媒を充填した触媒層へ原料炭化水素を供給することにより行う方法が挙げられる。このとき原料炭化水素は、窒素、あるいはスチーム等で希釈してもよい。

【0036】

また、本発明のMFI型ゼオライトを触媒として用いた低級オレフィンの製造において、触媒に流通させる原料炭化水素の濃度は特に制限されない。例えば、原料炭化水素の濃度は10～90体積%を挙げることができる。原料炭化水素の濃度がこの範囲であれば、高い低級オレフィン選択率を得ることができる。

【0037】

本発明のMFI型ゼオライトを触媒として使用した低級オレフィンの製造方法においては、原料炭化水素はエタノール、エチレン及びジエチルエーテルからなる群から選択された少なくとも一つであることが好ましい。これにより、本発明のMFI型ゼオライトが高いプロピレン選択率を有する触媒となり、プロピレンを多く含む低級オレフィンを得ることができる。更に、特にプロピレンの選択率が高くなるため、原料炭化水素がエタノールであることが更に好ましい。

10

20

30

40

50

【0038】

原料炭化水素としてエタノールを使用する場合、使用するエタノールの種類については、特に限定されない。エタノールとして、たとえば、エチレンの水和反応により製造されるもの、植物由来の多糖類を原料として発酵により製造されるもの等を任意に用いることができる。また、エタノールは水が混合した状態のものをそのまま用いてもよいし、精製したエタノールを用いてもよい。

【0039】

例えば、原料炭化水素としてエタノールを含むものを使用した場合の好ましいプロピレンを含む低級オレフィン製造の反応条件として、触媒温度が300～600 であることが好ましく、400～550 であることがより好ましく、触媒に流通するエタノール濃度が10～100体積%であることが好ましく、50～100体積%であることがより好ましく、触媒重量(g)に対するエタノール導入速度(g/時間)の比が0.1～20(時間)であることが好ましく、1～10(時間)であることがより好ましい。

10

【発明の効果】

【0040】

本発明によれば、リンを含有し、且つ、粒子径が10nm以上200nm以下と非常に微細であるMFI型ゼオライトを提供することができる。前記MFI型ゼオライトからなる触媒は、原料炭化水素から低級オレフィンを製造する方法、特に、エタノールを含む炭化水素から低級オレフィンを製造する方法に用いた際にプロピレン選択率が高いだけでなく、長時間使用しても劣化しにくい触媒として使用することができる。

20

【実施例】

【0041】

以下、本発明を実施例で説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0042】

(粒子径の測定方法)

粒子径は外表面積から前記式を用いて算出した。外表面積は液体窒素温度における窒素吸着法を行い、t-plott法からt(=吸着層の厚み)=0.6～1nmの測定点を直線近似し、その傾きから求めた。

【0043】

窒素吸着測定にはBeckmanCoulter社のOMNISORP360CXを用い、StaticFullSorbプログラムにより、吸脱着とも30torr/stepの条件で測定した。

30

【0044】

(P/Alモル比、SiO₂/Al₂O₃モル比の測定方法)

MFI型ゼオライトをフッ酸(0.5mol/L)+硝酸(0.14mol/L)の水溶液で溶解し、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)によってP、Al及びSiを測定することで、P/Alモル比及びSiO₂/Al₂O₃モル比を求めた。装置はPerkinElmer社のOPTIMA3300DVを使用した。

【0045】

(粒子表面のリン濃度を粒子内部のリン濃度で割った値の算出方法)

X線光電子分光法(XPS)による深さ方向分析を行った際に、エッチング深度0nmのP/Siモル比を粒子表面のリン濃度、エッチング深度70nmのP/Siモル比を粒子内部のリン濃度として求めた。エッチング深度70nm以上ではP/Siモル比の値は殆ど変化しない。

40

【0046】

<XPSの測定条件>

装置：島津製作所ESCA-3400

測定条件：Si2p、P2p、O1s、C1s、Al2pを検出、ステップ数0.1e

V

50

X線ターゲット：MgK線、加速電圧12kV、電流10mA
 イオン銃：アルゴンイオン、加速電圧2.0kV、電流20mA、60秒エッチング
 (骨格アルミニウムの量を全体のアルミニウム量で割った値の算出方法)
 骨格アルミニウムの量には、 ^{29}Si MAS NMRによる骨格 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を用いた。これは当業者において一般的な方法として、「ゼオライトの科学と工学」(講談社、2000年発行)61ページに示されるように、以下の式で求める。

【0047】

【数2】

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \times \frac{\sum_{n=0}^4 A_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 0.25nA_{\text{Si}(n\text{Al})}}$$

10

A：スペクトルのピーク面積

$\text{Si}(n\text{Al})$ ：酸素を介して結合しているAlの数がn個の Si
 < ^{29}Si MAS NMRの測定条件>

装置：Varian NMR S-400

前処理：相対湿度80%にて一晩水和処理

共鳴周波数：79.4MHz

パルス幅：/6

測定待ち時間：10秒

積算回数：1000回

回転周波数：10.0kHz

シフト標準：TMS

全体のアルミニウム量には、上記ICP-AESで求めた $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を用いた。

【0048】

骨格アルミニウムの量を全体のアルミニウム量で割った値は、骨格 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の逆数をICP-AESで求めた $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の逆数で割って求めた。

30

【0049】

実施例1

テトラプロピルアンモニウム水酸化物の水溶液に水酸化アルミニウムを溶解させ、これに非晶質シリカ(東ソーシリカ製, NIP SIL)、種晶を混合して原料組成物を得た。原料組成物の化学組成が $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=60、OH/Siモル比=0.25、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ モル比=10となるように原料を混合した。

【0050】

種晶にはMFI型ゼオライト(商品名:HSZ860NHA, 東ソー製)を用いた。種晶は、当該混合液中のSiを SiO_2 として換算した重量と、Alを Al_2O_3 として換算した重量の合計重量に対して、種晶が0.7重量%となるようにして添加した。

40

【0051】

この原料組成物をステンレス製オートクレーブに密閉し、115℃で攪拌しながら加熱して結晶化させた。結晶化後のスラリー状混合物を遠心沈降機で固液分離し、十分量の純水で洗浄し、110℃で乾燥することで乾燥粉末を得た。当該乾燥粉末を、550℃で1時間焼成し、得られた粉末20gを20重量%塩化アンモニウム水溶液200mLに加え、60℃で20時間浸漬することによりアンモニウム交換後、ろ過、洗浄し、再度550℃で1時間焼成することによってプロトン型のゼオライト(以下、「H型ゼオライト」という)を得た。

【0052】

50

得られたH型ゼオライト10gを濃度0.12モル/Lのリン酸水素2アンモニウムの水溶液50mLと混合した後、50で加熱攪拌しながら蒸発乾固させた。蒸発乾固後に乾燥し、その後、600で4時間焼成してMFI型ゼオライトを得た。そのMFI型ゼオライトは、粒子径が41nm、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が46、 P/Al モル比が0.88であった。

【0053】

<エタノールを原料とした低級オレフィンの製造(1)>

そのMFI型ゼオライトを触媒として使用して、エタノールから低級オレフィンの製造を行った。これにより、本発明のMFI型ゼオライトを触媒として使用した時のプロピレン選択率、及び、触媒としての劣化の速さを測定した。なお、製造条件は以下のようにした。

10

【0054】

反応温度：550

流通ガス：エタノール50mol%+窒素50mol%の混合ガス

触媒重量(g)に対する導入エタノール量の比：5/時間

触媒重量：2g

また、プロピレン選択率は以下の式で求めた。

【0055】

【数3】

$$\text{プロピレン選択率 (C-％)} = \{ \text{エタノール導入4時間時点のプロピレン生成量 (モル/分)} \times 3 \} \div \{ \text{エタノール導入量 (モル/分)} \times 2 \} \times 100$$

20

また、触媒としての劣化の速さは、プロピレン生成量の変化に基づいて測定した。すなわち、長時間プロピレンを製造するとMFI型ゼオライトは徐々に劣化するため、時間当たりのプロピレンの生成量が低下する。そのため、それぞれのMFI型ゼオライトを上記条件で40時間、低級オレフィンを製造したときのプロピレン生成量を比較することで、触媒としての劣化の速さを求めた。

【0056】

実施例2

原料組成物の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を100としたこと、及び、得られたH型ゼオライト10gを濃度0.060モル/Lのリン酸水素2アンモニウムの水溶液50mLと混合したこと以外は、実施例1と同様の方法でMFI型ゼオライトを得た。得られたMFI型ゼオライトの粒子径は73nm、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は67、 P/Al モル比は0.62であった。

30

【0057】

そのMFI型ゼオライトを触媒として使用して、実施例1と同じ条件でエタノールから低級オレフィンの製造を行った。

【0058】

実施例3

原料組成物の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を90としたこと、及び、得られたH型ゼオライト10gを濃度0.081モル/Lのリン酸水素2アンモニウムの水溶液50mLと混合したこと以外は、実施例1と同様の方法でMFI型ゼオライトを得た。得られたMFI型ゼオライトの粒子径は45nm、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は63、 P/Al モル比は0.79であった。

40

【0059】

そのMFI型ゼオライトを触媒として使用して、実施例1と同じ条件でエタノールから低級オレフィンの製造を行った。

【0060】

実施例4

原料組成物の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を60としたこと、及び、得られたH型ゼオ

50

ライト 10 g を濃度 0.085 モル/L のリン酸水素 2 アンモニウムの水溶液 50 mL と混合したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で MFI 型ゼオライトを得た。得られた MFI 型ゼオライトの粒子径は 46 nm、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は 43、 P / Al モル比は 0.57 であった。

【0061】

その MFI 型ゼオライトを触媒として使用して、実施例 1 と同じ条件でエタノールから低級オレフィンの製造を行った。

【0062】

実施例 5

原料組成物の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を 130 としたこと、及び、得られた H 型ゼオライト 10 g を濃度 0.048 モル/L のリン酸水素 2 アンモニウムの水溶液 50 mL と混合したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で MFI 型ゼオライトを得た。得られた MFI 型ゼオライトの粒子径は 53 nm、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は 96、 P / Al モル比は 0.71 であった。

【0063】

その MFI 型ゼオライトを触媒として使用して、実施例 1 と同じ条件でエタノールから低級オレフィンの製造を行った。

【0064】

実施例 6

原料組成物の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を 30 としたこと、及び、得られた H 型ゼオライト 10 g を濃度 0.13 モル/L のリン酸水素 2 アンモニウムの水溶液 50 mL と混合したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で MFI 型ゼオライトを得た。得られた MFI 型ゼオライトの粒子径は 33 nm、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は 25、 P / Al モル比は 0.53 であった。

【0065】

その MFI 型ゼオライトを触媒として使用して、実施例 1 と同じ条件でエタノールから低級オレフィンの製造を行った。

【0066】

実施例 7

原料組成物の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を 90 としたこと、及び、得られた H 型ゼオライト 10 g を濃度 0.061 モル/L のリン酸水素 2 アンモニウムの水溶液 50 mL と混合したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で MFI 型ゼオライトを得た。得られた MFI 型ゼオライトの粒子径は 62 nm、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は 58、 P / Al モル比は 0.55 であった。

【0067】

その MFI 型ゼオライトを触媒として使用して、実施例 1 と同じ条件でエタノールから低級オレフィンの製造を行った。

【0068】

実施例 8

原料組成物の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を 60 としたこと、及び、得られた H 型ゼオライト 10 g を濃度 0.053 モル/L のリン酸水素 2 アンモニウムの水溶液 50 mL と混合したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で MFI 型ゼオライトを得た。得られた MFI 型ゼオライトの粒子径は 43 nm、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は 47、 P / Al モル比は 0.39 であった。

【0069】

その MFI 型ゼオライトを触媒として使用して、実施例 1 と同じ条件でエタノールから低級オレフィンの製造を行った。

【0070】

実施例 9

テトラプロピルアンモニウム臭化物（以下、「TPABr」という）と水酸化ナトリウ

10

20

30

40

50

ムの水溶液に水酸化アルミニウムを懸濁させ、これに非晶質シリカ（東ソーシリカ製，N I P S I L）と、種晶を混合して原料組成物を得た。原料組成物の組成は $S i O_2 / A l_2 O_3$ モル比 = 90、 $O H / S i$ モル比 = 0.10、 $T P A B r / S i$ モル比 = 0.10、 $H_2 O / S i$ モル比 = 40とした。

【0071】

種晶は、当該原料組成物中の $S i$ を $S i O_2$ として換算した重量と、 $A l$ を $A l_2 O_3$ として換算した重量の合計重量に対して、種晶が10重量%となるようにして添加した。

【0072】

この原料組成物をステンレス製オートクレーブに密閉し、160 で攪拌しながら加熱して結晶化させた。結晶化後のスラリー状混合物をろ過、十分量の純水で洗浄し、110 で乾燥して乾燥粉末を得た。当該乾燥粉末を、550 で1時間焼成、実施例1と同様にアンモニウム交換後、再度550 で1時間焼成して、H型ゼオライトを得た。

10

【0073】

得られたH型ゼオライトのうち10gを濃度0.052モル/Lのリン酸水素2アンモニウムの水溶液50mLと混合した後、50 で加熱攪拌しながら蒸発乾固させた。蒸発乾固後、乾燥し600 で4時間焼成して実施例9のMFI型ゼオライトを得た。得られたMFI型ゼオライトの粒子径は182nm、 $S i O_2 / A l_2 O_3$ モル比は62、 $P / A l$ モル比は0.50であった。

【0074】

そのMFI型ゼオライトを触媒として使用して、実施例1と同じ条件でエタノールから低級オレフィンの製造を行った。

20

【0075】

比較例1

実施例7において得られたH型ゼオライトを比較例1のMFI型ゼオライトとした。当該MFI型ゼオライトの粒子径は57nm、 $S i O_2 / A l_2 O_3$ モル比は58、 $P / A l$ モル比は0であった。

【0076】

そのMFI型ゼオライトを触媒として使用して、実施例1と同じ条件でエタノールから低級オレフィンの製造を行った。

【0077】

比較例2

$T P A B r$ と水酸化ナトリウムの水溶液に水酸化アルミニウムを懸濁させ、これに非晶質シリカ（東ソーシリカ製N I P S I L）を混合して原料組成物を得た。原料組成物の組成は $S i O_2 / A l_2 O_3$ モル比 = 70、 $O H / S i$ モル比 = 0.10、 $T P A B r / S i$ モル比 = 0.10、 $H_2 O / S i$ モル比 = 40とした。

【0078】

この原料組成物をステンレス製オートクレーブに密閉し、160 で攪拌しながら加熱して結晶化させた。結晶化後のスラリー状混合物をろ過、十分量の純水で洗浄し、110 で乾燥して乾燥粉末を得た。当該乾燥粉末を、550 で1時間焼成、実施例1と同様にアンモニウム交換後、再度550 で1時間焼成して、H型ゼオライトを得た。得られたH型ゼオライトのうち10gを濃度0.070モル/Lのリン酸水素2アンモニウムの水溶液50mLと混合した後、50 で加熱攪拌しながら蒸発乾固させた。蒸発乾固後に乾燥し、600 で4時間焼成してMFI型ゼオライトを得た。得られたMFI型ゼオライトの粒子径は385nm、 $S i O_2 / A l_2 O_3$ モル比は60、 $P / A l$ モル比は0.65であった。

40

【0079】

そのMFI型ゼオライトを触媒として使用して、実施例1と同じ条件でエタノールから低級オレフィンの製造を行った。

【0080】

比較例3

50

原料組成物の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を60としたこと、及び、得られたH型ゼオライト10gを濃度0.016モル/Lのリン酸水素2アンモニウムの水溶液50mLと混合したこと以外は、実施例1と同様の方法でMFI型ゼオライトを得た。得られたMFI型ゼオライトの粒子径は41nm、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は40、P/Alモル比は0.10であった。

【0081】

そのMFI型ゼオライトを触媒として使用して、実施例1と同じ条件でエタノールから低級オレフィンの製造を行った。

【0082】

比較例4

原料組成物の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を60としたこと、及び、得られたH型ゼオライト10gを濃度0.17モル/Lのリン酸水素2アンモニウムの水溶液50mLと混合したこと以外は、実施例1と同様の方法でMFI型ゼオライトを得た。得られたMFI型ゼオライトの粒子径は41nm、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は41、P/Alモル比は1.06であった。

【0083】

そのMFI型ゼオライトを触媒として使用して、実施例1と同じ条件でエタノールから低級オレフィンの製造を行った。

【0084】

比較例5

原料組成物の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を100としたこと、及び、得られたH型ゼオライト10gを濃度0.13モル/Lのリン酸水素2アンモニウムの水溶液50mLと混合したこと以外は、実施例1と同様の方法でMFI型ゼオライトを得た。得られたMFI型ゼオライトの粒子径は45nm、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は69、P/Alモル比は1.33であった。

【0085】

そのMFI型ゼオライトを触媒として使用して、実施例1と同じ条件でエタノールから低級オレフィンの製造を行った。

【0086】

比較例6

水酸化ナトリウムの水溶液に水酸化アルミニウムを懸濁させ、これに非晶質シリカ(東ソーシリカ製NIP SIL)を混合して原料組成物を得た。原料組成物の組成は $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=50、OH/Siモル比=0.15、 $\text{H}_2\text{O} / \text{Si}$ モル比=10とした。

【0087】

この原料組成物をステンレス製オートクレーブに密閉し、180℃で攪拌しながら加熱して結晶化させた。結晶化後のスラリー状混合物をろ過、十分量の純水で洗浄し、110℃で乾燥した。当該乾燥粉末を実施例1と同様にアンモニウム交換後、550℃で1時間焼成して、H型MFI型ゼオライトを得た。得られたH型MFI型ゼオライトの粒子径は308nm、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は35、P/Alモル比は0であった。

【0088】

そのMFI型ゼオライトを触媒として使用して、実施例1と同じ条件でエタノールから低級オレフィンの製造を行った。

【0089】

比較例7

比較例6のH型MFI型ゼオライト10gを濃度0.13モル/Lのリン酸水素2アンモニウムの水溶液50mLと混合した後、50℃で加熱攪拌しながら蒸発乾固させた。蒸発乾固後に乾燥し、600℃で4時間焼成してMFI型ゼオライトを得た。得られたMFI型ゼオライトの粒子径は264nm、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は35、P/Alモル比は0.73であった。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 0 】

そのMFI型ゼオライトを触媒として使用して、実施例1と同じ条件でエタノールから低級オレフィンの製造を行った。

【 0 0 9 1 】

実施例1～9及び比較例1～7で得られたMFI型ゼオライトの物性値、及び、エタノールからプロピレンを含む低級オレフィンを製造したときのプロピレン選択率及びプロピレン生成量を表1に示す。

【 0 0 9 2 】

【表1】

	P/Al (モル比)	粒子径 (nm)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (モル比)	プロピレン 選択率 (C-%)	プロピレン 生成量 (mol)
実施例1	0.88	41	46	31	1.8
実施例2	0.62	73	67	30	1.6
実施例3	0.79	45	63	32	1.6
実施例4	0.57	46	43	24	1.6
実施例5	0.71	53	96	23	1.4
実施例6	0.53	33	25	25	1.6
実施例7	0.55	62	58	21	1.4
実施例8	0.39	43	47	26	1.2
実施例9	0.50	182	62	22	0.9
比較例1	0.00	57	58	10	0.2
比較例2	0.65	385	60	12	0.5
比較例3	0.10	41	40	26	0.7
比較例4	1.06	41	41	12	0.5
比較例5	1.33	45	69	3	0.2
比較例6	0.00	308	35	3	0.0
比較例7	0.73	264	35	12	0.4

表1に示すように、リンの含有量がP/A1モル比が1.0を超えるもの、リンを含有しないもの、または粒子径が200nmを超えるものは、いずれもプロピレン選択率が低く、プロピレン生成量も低い。またP/A1モル比が0.2を下回るもの(比較例3)は劣化が速く、プロピレン生成量が低い。

【 0 0 9 3 】

また表1から明らかなように、本発明のMFI型ゼオライトの微細な粒子径とリンの含有を兼ね備えることで、それぞれの効果の単なる総和以上の結果が得られている。すなわち、比較例6及び比較例1の比較からも明らかなように、MFI型ゼオライトの粒子径を微細にするだけでは、プロピレン生成量が0.2mol増加するにとどまる。また、比較例6及び比較例7の比較からも明らかなように、MFI型ゼオライトにリンを含有させただけでは、プロピレン生成量が0.4mol増加するにとどまる。しかしながら、比較例6及び実施例9の比較からも明らかなように、本発明のMFI型ゼオライトの微細な粒子径とリンの含有の双方を兼ね備えた場合、プロピレン生成量が0.9mol以上に増加し、更には、比較例6と実施例1～8の比較からも明らかなように、更に粒子径を小さくすると、プロピレン生成量が1.2mol以上も増加している。

【0094】

このように、本発明のMFI型ゼオライトは、MFI型ゼオライトの粒子径が大きい場合の2倍以上のプロピレン選択率、及び、3倍以上のプロピレン生成量を有し（実施例2対比較例2、及び、実施例3対比較例7の比較より）、かつ、MFI型ゼオライトにリンを含有させない場合の2倍以上のプロピレン選択率、及び、6倍以上のプロピレン生成量（実施例7対比較例1の比較より）を有する。

【0095】

このように、本発明のMFI型ゼオライトは、高いプロピレン選択率を有するだけでなく、触媒が劣化しにくく、長期間にわたり効率よくプロピレンを生産する触媒として使用することができる。

10

【0096】

<エタノールを原料とした低級オレフィンの製造(2)>

異なる製造条件において低級オレフィン製造性能を評価した。

【0097】

反応温度：450 または550

流通ガス：エタノール50mol% + 窒素50mol%の混合ガス

触媒重量(g)に対する導入エタノール量の比：5/時間または2.5/時間

触媒重量：2g

実施例1及び比較例7で得られたMFI型ゼオライトを触媒として使用し、エタノールからプロピレンを含む低級オレフィンを製造したときのプロピレン選択率及びプロピレン生成量を表2に示す。プロピレン選択率及びプロピレン生成量は同様に計算した。

20

【0098】

【表2】

	反応温度 (°C)	触媒重量に対する導入 エタノール量の比 (/時間)	プロピレン 選択率 (C-%)	プロピレン 生成量 (mol)
実施例1	450	5	19	1.2
実施例1	550	2.5	30	1.7
比較例7	450	5	16	0.4
比較例7	550	2.5	19	0.7

30

このように異なる条件においても、本発明のMFI型ゼオライトは、高いプロピレン選択率を有するだけでなく、触媒が劣化しにくく、長期間にわたり効率よくプロピレンを生産する触媒として使用することができる。

【0099】

<エチレンを原料とした低級オレフィンの製造>

実施例1及び比較例7で得られたMFI型ゼオライトを触媒として使用し、エチレンから低級オレフィンの製造を行った。これにより、本発明のMFI型ゼオライトを触媒として使用した時のプロピレン選択率、及び、触媒としての劣化の速さを測定した。なお、製造条件は以下のようにした。

40

【0100】

反応温度：550

流通ガス：エチレン33mol% + 窒素67mol%の混合ガス

触媒重量(g)に対する導入エチレン量の比：3/時間

触媒重量：2g

また、プロピレン選択率は以下の式で求めた。

【0101】

50

【数4】

$$\text{プロピレン選択率 (C-\%)} = \{ \text{エチレン導入4時間時点のプロピレン生成量 (モル/分)} \\ \times 3 \} \div \{ \text{エチレン導入量 (モル/分)} \times 2 \} \times 100$$

また、触媒としての劣化の速さは、エタノールを原料に用いた際と同様に計算した。

【0102】

実施例1及び比較例7で得られたMFI型ゼオライトを用いて、エチレンからプロピレンを含む低級オレフィンを製造したときのプロピレン選択率及びプロピレン生成量を表3に示す。

【0103】

【表3】

	プロピレン 選択率 (C-%)	プロピレン 生成量 (mol)
実施例1	30	1.3
比較例7	16	0.5

表3に示すように、本発明の触媒はプロピレン選択率が高く、プロピレン生成量も多い。

【0104】

<リンの均一性>

実施例1、3及び比較例7で得られたMFI型ゼオライトの、粒子表面のリン濃度を粒子内部のリン濃度で割った値を求めた。粒子表面のリン濃度と粒子内部のリン濃度を表4に示す。

【0105】

【表4】

	粒子表面の リン濃度①	粒子内部の リン濃度②	①÷②
実施例1	0.060	0.027	2.2
実施例3	0.037	0.018	2.1
比較例7	0.070	0.024	2.9

表4に示されているように、粒子表面のリン濃度を粒子内部のリン濃度で割った値は、実施例1のMFI型ゼオライトでは2.2、実施例3のMFI型ゼオライトでは2.1、比較例7のMFI型ゼオライトでは2.9であった。

【0106】

<脱アルミニウム>

実施例1、3及び比較例7で得られたMFI型ゼオライトの、骨格アルミニウムの量を全体のアルミニウム量で割った値を求めた。骨格SiO₂/Al₂O₃モル比とICP-AESで求めたSiO₂/Al₂O₃モル比を表5に示す。

【0107】

【表 5】

	骨格 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比①	ICP-AESで求めた $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 ②	$(1/\text{①})$ ÷ $(1/\text{②})$
実施例 1	75	46	0.61
実施例 3	90	63	0.70
比較例 7	90	35	0.39

表 5 に示されているように、骨格アルミニウムの量を全体のアルミニウム量で割った値は、実施例 1 の M F I 型ゼオライトでは 0.61、実施例 3 の M F I 型ゼオライトでは 0.70、比較例 7 の M F I 型ゼオライトでは 0.39 であった。本発明の M F I 型ゼオライトでは、触媒調製における脱アルミニウムが抑制されている。

【産業上の利用可能性】

【0108】

本発明の M F I 型ゼオライトは粒子径が 10 nm 以上 200 nm 以下と非常に微細であり、前記 M F I 型ゼオライトを含む触媒は、エタノール、エチレン及びジエチルエーテルからなる群の少なくとも一つから低級オレフィンを合成する触媒として、広範に利用される可能性を有している。

10

20

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭64-051316(JP,A)
特開2009-221030(JP,A)
特開平04-227826(JP,A)
特開平07-112121(JP,A)
特表2009-511245(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/20 - 39/54
B01J 29/40
C07C 1/20
C07C 11/06
C07B 61/00
JSTPlus(JDreamIII)