

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-339517

(P2004-339517A)

(43) 公開日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>**C10G 3/00**  
**B01J 29/40**

F 1

C10G 3/00  
B01J 29/40

テーマコード(参考)

4G069  
4H029

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2004-144688 (P2004-144688)  
 (22) 出願日 平成16年5月14日 (2004.5.14)  
 (31) 優先権主張番号 PA200300745  
 (32) 優先日 平成15年5月17日 (2003.5.17)  
 (33) 優先権主張国 デンマーク(DK)

(71) 出願人 590000282  
 ハルドール・トプサー・アクチエゼルスカ  
 ベット  
 デンマーク国、2800 リングビー、ニ  
 マレベエイ、55  
 (74) 代理人 100069556  
 弁理士 江崎 光史  
 (74) 代理人 100092244  
 弁理士 三原 恒男  
 (74) 代理人 100093919  
 弁理士 奥村 義道  
 (74) 代理人 100111486  
 弁理士 鍛治澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】オキシジエネートを炭化水素に転化する方法及びそれに使用される組成物

## (57) 【要約】

【課題】 コークスの生成が抑制されかつ工程のサイクル時間長が著しく延長された、オキシジエネートを炭化水素に転化するための方法を提供すること。

【解決手段】 オキシジエネートを炭化水素に転化する方法であって、オキシジエネートを含む供給物流を、オキシジエネート転化条件下に、マイクロ孔性材料を含む触媒と接触させることを含み、この際、前記触媒が、結晶内メソ孔系を有する結晶性マイクロ孔性材料を含む、上記方法。本発明は、更に、上記方法に使用するための組成物も提供する。

【選択図】 図1

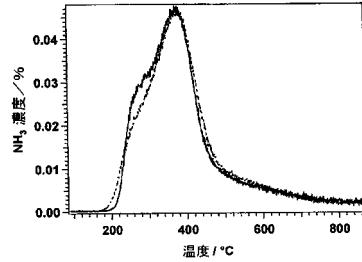


図1  
マイクロ孔性ZSM-5ゼオライト(点線)及びメソ孔性H-ZSM-5(実線)  
のアンモニアTPDプロファイル

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

オキシジェネートを炭化水素に転化する方法であって、オキシジェネートを含む供給物流を、オキシジェネート転化条件下に、マイクロ孔性材料を含む触媒と接触させることを含み、この際、前記触媒が、結晶内メソ孔系を有する結晶性マイクロ孔性材料を含む、上記方法。

**【請求項 2】**

結晶内メソ孔系を持たないマイクロ孔性材料を用いた場合のサイクル時間長に対する、結晶内メソ孔系を有する結晶性マイクロ孔性材料を用いた場合のサイクル時間長の比率が1よりも大きい、請求項1の方法。

**【請求項 3】**

マイクロ孔性材料が、結晶性アルミニノケイ酸塩類、結晶性シリコ・アルミニノリン酸塩類、結晶性アルミニノリン酸塩類、結晶性チタンケイ酸塩類または結晶性ゼオライトである、請求項1または2の方法。

**【請求項 4】**

マイクロ孔性材料が結晶性ゼオライトである、請求項3の方法。

**【請求項 5】**

ゼオライトがZSM-5ゼオライトである、請求項4の方法。

**【請求項 6】**

供給物流中のオキシジェネートが、メタノール、ジメチルエーテルまたはこれらの組み合 20  
わせを含む、請求項1～5のいずれか一つの方法。

**【請求項 7】**

供給物流が水を含む、請求項1～5のいずれか一つの方法。

**【請求項 8】**

炭化水素が、エチレン、プロピレンもしくはブチレン類またはこれらの組み合わせを含む、請求項1～6のいずれか一つの方法。

**【請求項 9】**

炭化水素が、50～150 の範囲の沸点を有する炭化水素の混合物を含む、請求項1～6のいずれか一つの方法。

**【請求項 10】**

請求項1のオキシジェネート転化方法に使用する組成物であって、オキシジェネート含有供給物流及びマイクロ孔性材料含有触媒を含み、この際、前記触媒が、結晶内メソ孔系を有する結晶性マイクロ孔性材料を含む、前記組成物。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、オキシジェネートを炭化水素に転化する方法に関する。詳しくは、本方法は、マイクロ孔性材料に基づく触媒を用いるオキシジェネートの転化法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

ゼオライト、アルミニノホスフェート類(AlPO)またはシリカ・アルミニノホスフェート類(SAPO)などのマイクロ孔性材料に基づく触媒を用いて有機分子を転化する多くの工業的方法においては、コーチスの生成による失活が大きな問題である。このような方法の例は、炭化水素のクラッキング、炭化水素のアルキル化及び炭化水素を得るためのオキシジェネートの転化である。この種の失活を減少させるための既存の技術は、全て、マイクロ孔性材料の触媒特性に影響を及ぼす。

**【0003】**

生成物の収量、選択性、活性または安定性などの特性を向上させるために、マイクロ孔性材料は、触媒として使用される場合には、触媒活性材料、促進剤または安定化剤によつてしましば変性される。これの例は、水素添加分解触媒においてY-ゼオライトにNi、

W、Pdを添加することや、メタノールをエチレン及びプロピレンに転化する際にSAP-OにNiを添加することなどである。

#### 【0004】

マイクロ孔性材料に基づく触媒を使用する周知のオキシジェネート添加方法は、Methanol-to-Olefins (MTO) 法及びMethanol-to-Gasoline (MTG) 法である。これらの方法では、メタノールを炭化水素分子に転化する。米国特許第4,499,327号に記載されるMTO法では、目的の生成物は、エチレン、プロピレン及びブチレン類などのオレフィンである。目的がプロピレンの製造である場合は、この方法はMethanol-to-Propylene (MTP) と呼ばれることがある。これらの方法で常用される触媒は、H-ZSM-5ゼオライトまたはSAP-O-34に基づく。このような方法は米国特許第6,518,475号に記載されている。米国特許第3,894,104号に記載のMTG法では、メタノールをガソリンに転化する。この方法では、H-ZSM-5に基づく触媒が好ましい。10

#### 【0005】

上記のメタノール転化法に関連する方法の一つはTIGAS法である。更に米国特許第4,481,305号及び米国特許第4,520,216号に記載されるこの方法は、合成ガスからメタノール及びDMEを合成する方法と、メタノール及びDMEをガソリンに転化する方法とを統合して、合成ガスから燃料を直接合成する方法を得ようとするものである。20

#### 【0006】

TIGAS、MTG、MTO及びMTP法の経済性は、燃料生成物を生産するゼオライト基触媒の安定性に決定的に左右される。それ故、触媒失活の抑制は、これらの方法にとって非常に重要である。

#### 【0007】

失活速度は、反応体及び生成物の性質、工程条件及び触媒の処方に依存する。コークスが生成することによって失活された触媒は、しばしば、それを酸素含有ガス流（通常は、空気または希釀した空気）中で加熱して、コークスを焼き尽くし、それによってマイクロ孔性触媒の活性を回復させることによって再生することができる。また殆どの場合において、失活速度は非常に速いために、マイクロ孔性触媒は、化学プラント中でその操業中に連続的に再生する必要がある。これらの場合には、流動床反応器がしばしば好ましい。なぜならば、この種の反応器では、触媒の一部を再生用に抜き取り、そして再生後にそれを反応器に再導入することが比較的簡単だからである。30

#### 【0008】

失活速度が遅い場合は、二基以上の並行の固定床反応器を使用することができる。このような方法では、反応器のうちの一基を再生用に操業しながら、他の反応器を製造用に使用する。また代替法の一つとして、プラントを一時的に休止させ、その間に触媒を再生する方法がある。どちらの場合でも、どのくらいの頻度で触媒の再生を行うべきかを決定する必要がある。その間隔が、サイクル時間長であり、供給物の転化率に著しいロスを生じさせることなく触媒を使用できる時間長である。Rothaemeel, Mらによって開示されたMTP法 (ERTC Petrochemical Conference, March 2003, Paris) では、このサイクル時間長は約700時間である。工程の性能を高めるために水を供給物に加えることができる。なお、前記の文献の内容は、本明細書に掲載されたものとする。40

#### 【0009】

しかし、多くの場合に再生は完全にはいかず、そのため触媒がダメージを被り得るので、再生の結果として触媒性能が劣化するのが通常である。更に、失活は、不可避的に工程中の炭素の損失を伴い、これは生成物の収量が減少することを意味する。最後に、触媒の再生が必要であるということは、工程の効率を下げる上に、多大な投資を必要とする追加的な設備も常に要求するので、重大なコスト要因である。これらの理由のため、コークスによる触媒の失活をできる限り低減することが望ましい。50

## 【0010】

コークスの生成を抑制するために通常使用される手段は、工程条件の変更である。例えば、水素添加分解触媒は、水素添加分解工程に水素が存在する故に、FCC触媒よりも寿命がかなり長い（水素添加分解触媒が1年以上であるのに対し、FCC触媒は約1分）。米国特許第4,520,216号には、TIGAS法における触媒の失活を、工程パラメータを調節することによって減少させることが記載されている。

## 【0011】

コークスの生成を避けるための他の手段は、触媒の性質を変えることである。例えば、脱アルミニウム化したアルミノケイ酸塩に基づく触媒は、通常、炭化水素転化工程においてより長い寿命を有する。しかし、脱アルミニウム化は、活性酸部位の数及び平均活性度の両方を減少させてしまうため、触媒の特性（活性／選択性）にかなりの影響を及ぼす。異なるミクロ孔構造を有する触媒の使用も、場合により、コークスの生成を避ける一つの可能性であるが、しかしこのような手段も、触媒特性の変化を伴い、そして工程の設計に大きな影響を与える。

## 【0012】

触媒特性と失活性との関係は、触媒及び工程設計上の問題であり、そして常に失活と触媒特性との間で妥協が図られる。

## 【0013】

それゆえ、コークスの生成によるミクロ孔性材料に基づく触媒の失活を、他の触媒の性質を変えることなく抑制できる、オキシジエネート転化法に対する強い要望がある。

## 【発明の開示】

## 【0014】

## [発明の要約]

本発明の課題は、コークスの生成が抑制されかつ工程のサイクル時間長が著しく延長された、オキシジエネートを炭化水素に転化するための方法を得ることである。

## 【0015】

本発明は、オキシジエネートを含む供給物流を、オキシジエネート転化条件下にマイクロ孔性材料を含む触媒と接触させることを含む、オキシジエネートを炭化水素に転化する方法であって、上記触媒が、結晶内（*intracrystalline*）メソ孔系を有する結晶性マイクロ孔性材料を含む、上記方法に関する。

## 【0016】

更に本発明は、上記のオキシジエネート転化法に使用される組成物にも関する。この組成物は、オキシジエネート含有供給物流及びマイクロ孔性材料含有触媒を含み、そしてこの触媒は、結晶内メソ孔系を有する結晶性マイクロ孔性材料を含む。

## 【0017】

このオキシジエネート転化法では、サイクル時間長はかなり延長されるが、生成物の組成は、マイクロ孔性触媒を用いた慣用の方法の場合とほぼ同じである。

## [発明の詳細な説明]

## 【0018】

本明細書において使用する“マイクロ孔性材料”という用語には、分子寸法（*molecular dimensions*, 3~20）を有する孔が存在する結晶構造を有する材料が含まれる。これらの材料としては、例えば、分子篩、ゼオライト類、アルミノケイ酸塩類、シリコアルミノリン酸塩類、アルミノリン酸塩類、及び当業者には公知の類似の材料が挙げられる。

## 【0019】

本明細書で使用する“マイクロ孔性触媒”という用語には、目的の生成物を得るためにマイクロ孔性材料の存在が必須である如何なる触媒処方も含まれる。

## 【0020】

本明細書で使用する“メソ孔性材料”という用語には、2~50nmの範囲の結晶内メソ孔系が導入されたものであれば如何なる結晶性マイクロ孔性材料も含まれる。

**【 0 0 2 1 】**

本明細書で使用する“メソ孔性触媒”という用語には、上記のマイクロ孔性触媒の意味においてマイクロ孔性材料をメソ孔性材料に置き換えた意味を有する如何なる触媒処方も包含される。

**【 0 0 2 2 】**

本明細書で使用される“オキシジェネート含有供給物流”という用語には、炭素含有オキシジェネートを含むものであれば、如何なるプロセス流も包含される。このようなオキシジェネートの例は、メタノールもしくはジメチルエーテルまたはこれらの二つの化合物の組み合わせであることができるが、ただし、炭素、水素及び酸素を含む他のオキシジェネートも使用することができる。

10

**【 0 0 2 3 】**

本発明の方法においては、オキシジェネートを含む供給物流を、目的の生成物を得るのに適した条件下に、反応器中で触媒と接触させる。この供給物は、ガス、液体またはそれらの組み合わせの形であることができる。反応器は、固定床反応器、流動床反応器、トリクル (trickle) 床反応器または他のどのような型の反応器でもあることができる。本発明の方法で使用される触媒は、上記の定義に合致するものであれば、どのようなメソ孔性触媒も含んでなることができる。

**【 0 0 2 4 】**

本発明の方法では、メソ孔性触媒を使用することによって、製造及び生成物収量に著しい損失を生じることなく、かなり延長されたサイクル時間長が達成される。このメソ孔性触媒に使用されるメソ孔性材料は、米国特許出願第2001/0003117号及び同第2002/0034471号に従い製造することができる。なお、これらの特許文献の内容は、本明細書に掲載されたものとする。

20

**【 0 0 2 5 】**

本発明方法の向上した性能を示すために、触媒 1 g 当たりのオキシジェネートの時間平均転化率を、所与の条件下で相対サイクル時間長の関数として測定する。この相対サイクル時間長 (RCL) は、工程のサイクル時間長と基準時間との比である。サイクル時間長及びそれ故、RCL は、工程の操業者によって選択されるプロセスパラメータである。典型的には、オキシジェネートを炭化水素に転化する工程におけるサイクル時間長は、オキシジェネート転化率が、その初期値の 95 % になる通原料時間 (time-on-stream) として選択される (例えば、Rotheameelら、ERTC Petrochemical Conference, March 2003, Paris 参照)。便宜上、サイクル時間長は、所与の工程条件において基準時間としてマイクロ孔性触媒を用いて定義される。これは有用な定義法である。なぜならば、触媒 1 g 当たりのオキシジェネートの時間平均転化率は、マイクロ孔性触媒を用いた工程では、相対サイクル時間長が 1 の時に減少し始めるからである。本発明の方法では、触媒 1 g 当たりのオキシジェネートの時間平均転化率は、RCL が 1 の時には減少し始めないが、RCL が 1 よりもかなり大きくなつた時に初めて減少し始める。このことは、本発明の方法では、マイクロ孔性触媒を用いた方法と比較して、かなりより長いサイクル時間長を、オキシジェネートの転化率を減少させることなく操業者が選択できることを意味する。これについては、実施例の欄においてより詳しく説明する。

30

**【 0 0 2 6 】**

オキシジェネートを炭化水素に転化するために通常使用される触媒は、マイクロ孔性 ZSM-5 ゼオライトである。マイクロ孔性ゼオライトの触媒挙動は、酸部位の量と強度と共に結晶構造によって決定される。触媒中の酸部位の数及び強度を減少させるか、または工程条件を変更することによって、触媒がオキシジェネートの転化プロセスに対する活性を保つ時間を、低酸性部位のゼオライトを用いることにより延長することができる。しかし、これは、不可避的に、生成物の組成を変化させる。メソ孔性ゼオライトに基づく方法の独特な特徴は、触媒再生段階間の時間間隔を、生成物の分布に著しい影響を与えることなく、かなり延長できることである。

40

50

## 【0027】

メソ孔性ゼオライトと対応するマイクロ孔性ゼオライトが化学的に同等なものであることを確認するために、双方のゼオライトを、NH<sub>3</sub>-TPDによって特性付けする。NH<sub>3</sub>-TPDでは、材料から脱着したNH<sub>3</sub>の総量及びNH<sub>3</sub>の脱着温度を同時に測定する。これは次のように行われる。

## 【0028】

被試験材料のサンプル200mgを、乾燥不活性ガス雰囲気（例えば、ヘリウムまたは窒素）中で1時間500に加熱する。次いで、このサンプルを150まで冷却し、そして所定の温度下に30分間、不活性ガス中2%NH<sub>3</sub>の混合物にサンプルを曝して、確実にサンプルをNH<sub>3</sub>で飽和させることによってNH<sub>3</sub>を吸着させる。

10

## 【0029】

上記のNH<sub>3</sub>吸着の後、このサンプルを、150で3時間、乾燥不活性ガスで浄化し、次いで90に冷却する。最後に、温度を10/分の速度で850に高め、そしてこの温度で15分間維持する。加熱しながら、温度とアンモニア濃度の両方を記録する。この際、濃度は、度盛した質量分析計によって測定する。この実験後に、サンプルの乾質重量を測定する。アンモニアの総量は、時間プロファイルに対して測定されたNH<sub>3</sub>濃度を積分し、そしてその結果に不活性ガスの流量を掛けることによって確認される。アンモニアの総量を、サンプルの乾質重量で割ると、mmol NH<sub>3</sub>/g乾質重量として表される酸性度が得られる。

## 【0030】

NH<sub>3</sub>脱着実験も、材料の酸-塩基化学作用に関する情報を含む。より強い酸部位ほど、NH<sub>3</sub>をより強く結合する。吸着が強いほど、脱着温度は高くなる。それゆえ、上記のNH<sub>3</sub>-TPD実験で測定された温度を関数とするNH<sub>3</sub>濃度のプロファイルは、ある一定の吸着力において、どのくらいの量のアンモニアが吸着されるかの指標、言い換えれば、材料中の酸部位の酸強度の分布の指標となる。これは、ゼオライトサンプルの酸性特性の特徴（フィンガープリント）として使用される。

20

## 【0031】

本発明の特定の態様の一つでは、メタノールもしくはジメチルエーテルを含む供給物を、メソ孔性H-ZSM-5触媒を用いてパラフィン及びオレフィンなどの炭化水素に転化する。以下の実施例では、本発明の方法を、マイクロ孔性H-ZSM-5触媒とメソ孔性H-ZSM-5触媒とを同一反応条件下に比較することによって例示する。これらの例では、上記の二種の触媒は、Methanol-to-gasoline (MTG) 反応及びMethanol-to-olefin (MTO) 反応において類似の酸性特性を有する。

30

転化率計算についての備考：以下の実施例では、メタノール及びDMEは、一体の動的要素（kinetic entity）として扱う。それゆえ、メタノール及びDMEは、いつでも平衡状態にあると仮定される。その結果、DMEの生成は転化率の計算には含まれない。転化率が0%では、DMEの平衡量が存在し得るが、転化率が100%では、メタノールもDMEも、反応器出口流には存在しない。

## 【0032】

ここで、以下の実施例において使用された触媒及びプロセスパラメータのいずれも、それらが使用された工程に対して最適化されたものではないことを強調して述べておく。相対サイクル時間長の定義はマイクロ孔性触媒及びメソ孔性触媒が同じ条件下に同じ反応について試験されることのみを要求するが、これは必ずしも最適な条件ではないので、最適化は必要ではないからである。

40

## 【0033】

メソ孔性触媒及びマイクロ孔性触媒を用いて得られた生成物の分布は非常に類似しており、メソ孔系の存在が、失活に対する触媒の耐性にのみ影響を与えることを示している。双方の種の触媒の他の性質も類似している。それゆえ、他の種のマイクロ孔性材料、例えばアルミノ-ホスフェート類（AlPO）、シリカ-アルミナ-ホスフェート類（SAP

50

O)、チタン・シリケート類(TS)などにメソ孔系を導入することによって、触媒の失活に対して同様の向上された耐性が得られることが予期される。

#### 【0034】

上記メソ孔性触媒は、所定の孔構造及び粒度を有する粒状マトリックスの存在下にマイクロ孔性材料を結晶化させることによって得られる、結晶内メソ孔系を持つマイクロ孔性材料の結晶を含む。この際、前記マイクロ孔性材料は、3～20の範囲の孔を含む結晶性構造を有する。

#### 【0035】

上記粒状マトリックス材料は、ゼオライト結晶化条件下に不活性であり化学的に安定しているものである。このマトリックス材料は、例えば、炭素粒子からなることができ、そして燃焼、水素化、選択的溶解、蒸発またはこれらの手段の組み合わせによって、ゼオライト結晶から除去することができる。上記マイクロ孔性材料は、イオン交換するか、あるいは触媒活性材料または触媒促進剤を付着または含浸させることによって変性することができる。また、不活性材料で活性中心を不動態化することによっても変性することができる。このようなメソ孔性触媒の製造法についての更なる詳細は、上記の米国特許出願第2001/0003117号に記載されている。

#### 【0036】

供給物流中のオキシジェネートは、例えば、アルカン、アルケン及び/または芳香族化合物であることができる。本発明方法で得られる炭化水素は、就中、エチレン、プロピレンもしくはブチレン類またはこれらの組み合わせである。この炭化水素は、50～150の範囲の沸点を有する炭化水素混合物であることができる。

#### 【実施例】

#### 【0037】

Methanol - to - gasoline反応を行うために、窒素中50モル%のメタノールからなる供給物を、ガラスを内張したU型管形プラグフロー反応器(内径4mm)中で、20Nm<sup>1</sup>/分の流速(1Nm<sup>1</sup>は、1atm及び0で1m<sup>1</sup>に相当する)、1atmの圧力及び370の温度で、200mgのH-ZSM-5ゼオライト触媒と接触させる。反応は、メソ孔性H-ZSM-5ゼオライト及び慣用のマイクロ孔性H-ZSM-5ゼオライトの両方を用いて行う。これらのゼオライトは、両方のサンプルのNH<sub>3</sub>吸着能力及びアンモニア脱着プロファイルがほぼ同じであり、それによって、これらの双方のサンプルが、片方にはメソ孔系が存在することを除いて同等であることが確実となるように選択した。使用したサンプルのNH<sub>3</sub>-TPDプロファイルを図1に示す。これは、これらのサンプルが、アンモニア吸着性に関してほぼ同等であることを示している。NH<sub>3</sub>吸着能力は、どちらのサンプルも0.20±0.03mmol/gであった。

#### 【0038】

図2は、二つの再生段階の間で、相対サイクル時間長(RCL)の関数としての時間平均メタノール転化率を示す。図2のデータは、メソ孔性触媒を用いた方法のサイクル時間長は、マイクロ孔性触媒を用いた方法と比較して、メタノール転化率に実質的なロスを生じさせることなく、2倍延長できることを示している。

#### 【0039】

上記MTG反応で得られた生成物はメタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、C<sub>4</sub>(イソブタン及びイソブテン類)及びC<sub>5+</sub>であり、これは基本的にガソリン画分である。100%転化率での生成物の分布を表1に示す。この分布は、マイクロ孔性触媒及びメソ孔性触媒の双方の場合において類似しており、マイクロ孔性H-ZSM-5ゼオライトの触媒特性は、メソ孔系の導入によってはそれほど変化しないことを示している。表1に記載の収率は、それぞれ表に示した生成物に転化されたメタノールの量を表す。

#### 【0040】

10

20

30

40

## 【表1】

表1：マイクロ孔性H-ZSM-5及びメソ孔性H-ZSM-5を用いて得られた生成物の  
収率(%)

例	例1		例2		例3	
方法	MTG		MTG		MTO	
圧力／温度	1 bar / 370°C		6 bar / 370°C		1 bar / 500°C	
触媒	マイクロ孔性	メソ孔性	マイクロ孔性	メソ孔性	マイクロ孔性	メソ孔性
メタン	1. 0	0. 5	0. 8	0. 9	4. 5	4. 1
エチレン	5. 8	5. 3	0. 5	0. 3	16. 6	14. 8
プロピレン	10. 7	9. 7	10. 4	7. 4	25. 0	27. 3
プロパン	7. 0	3. 9	1. 6	2. 8	4. 2	3. 5
C <sub>4</sub>	28. 6	27. 9	23. 6	23. 3	19. 6	21. 3
C <sub>5+</sub>	46. 7	52. 7	61. 2	63. 7	29. 3	28. 5

## 例2

Methanol-to-gasoline反応を、例1で使用したものと同じマイクロ孔性触媒及びメソ孔性触媒の両方を用いて行う。供給物及び工程条件は、反応器中の全圧を6barに高めたことを除き同一のものを使用した。

## 【0041】

RCLを関数とした時間平均メタノール転化率を図3に示す。この例では、マイクロ孔性触媒の代わりにメソ孔性触媒を使用することによって、サイクル時間長を、約1.5倍延長することができる。

## 【0042】

例1に説明しそして表1に示した生成物の分布は、この場合も両方の実験において互いに類似しており、これは両方のゼオライト触媒の化学的性質が、メソ孔系の導入によってそれほど影響を受けないことを示している。

## 例3

Methanol-to-olefin反応を、この例では温度を500としたことを除き、例1と同じU型反応器、供給物及び工程条件を用いて行う。触媒サンプルは、例1で使用したサンプルと同じである。

## 【0043】

RCLを関数としたこのMTO反応の時間平均メタノール転化率を図4に示す。この方法では、本発明の方法を適用することによって、サイクル時間長を、メタノール転化率について実質的なロスを生ずることなく、約4倍延長することができる。

## 【0044】

この反応の生成物は、基本的に例1及び2に記載のものと同じであるが、オレフィンの収率は、これらの条件下ではより高い。表1に示した生成物の分布は、マイクロ孔性触媒及びメソ孔性触媒の触媒挙動が非常に類似していることを示しており、それゆえ、これらのゼオライト触媒の化学的性質は、メソ孔系の導入によってはそれほど影響を受けないことを示している。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0045】

【図1】図1は、マイクロ孔性ZSM-5ゼオライト(点線)及びメソ孔性H-ZSM-5(実線)を用いた場合のアンモニアTPDプロファイルを示す。

【図2】図2は、窒素中50モル%のメタノールを含む供給物流を用いて20Nm<sup>3</sup>/分、370及び1barの条件下にMTG反応を行った場合の、相対サイクル時間長を関数とした時間平均メタノール転化率を示す。

【図3】図3は、窒素中50モル%のメタノールを含む供給物流を用いて20Nm<sup>3</sup>/分、370及び6barの条件下にMTG反応を行った場合の、相対サイクル時間長を関数とした時間平均メタノール転化率を示す。

10

20

30

40

50

【図4】図4は、窒素中50モル%のメタノールを含む供給物流を用いて20Nm<sup>3</sup>/分、500及び1barの条件下にMTG反応を行った場合の、相対サイクル時間長を関数とした時間平均メタノール転化率を示す。

【図1】

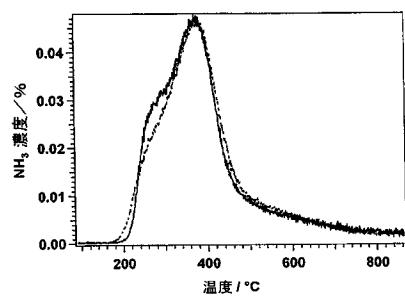


図1

マイクロ孔性ZSM-5ゼオライト(点線)及びメソ孔性H-ZSM-5(実線)  
のアンモニアTPDプロファイル

【図3】

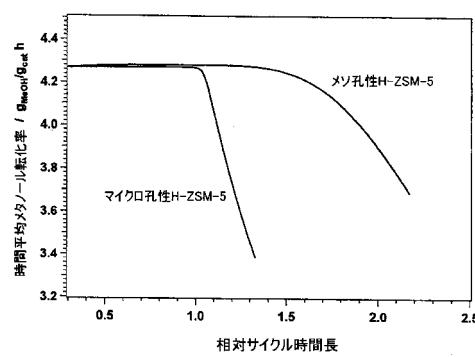


図3

相対サイクル時間長を関数としたMTG法における時間平均メタノール転化率  
供給物: N<sub>2</sub>中メタノール50モル%、20Nm<sup>3</sup>/分; 370°C、6bar

【図2】

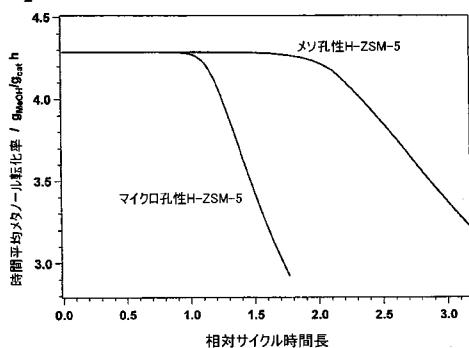


図2

相対サイクル時間長を関数としたMTG法における時間平均メタノール転化率  
供給物: N<sub>2</sub>中メタノール50モル%、20Nm<sup>3</sup>/分; 370°C、1bar

【図4】

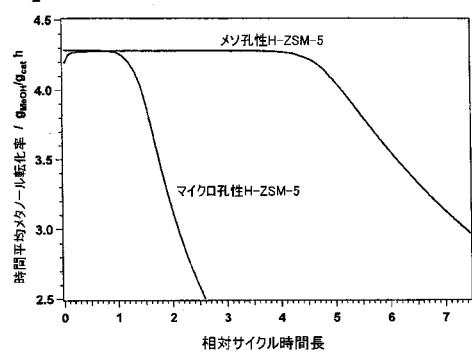


図4

相対サイクル時間長を閑数としたMTO法における時間平均メタノール転化率  
供給物：N<sub>2</sub>中メタノール50モル%，20Nm<sup>3</sup>/分、500°C、1bar

## フロントページの続き

(72)発明者 トン・ヴェ・ドッペルトヴェ・ヤンセンス  
デンマーク、バクスペール、グンナースベエイ、3

(72)発明者 セレン・ダール  
デンマーク、ヒレリヨード、グレネガーデ、21

(72)発明者 クラウス・ヴィド・クリステンセン  
デンマーク、レンゲ、ヴィルトローセバルケン、39

F ターム(参考) 4G069 AA02 AA08 AA12 BA07A BA07B BC50A CC24 DA06 EC09X ZA01A  
ZA37A ZA39A ZA41B  
4H029 CA00 DA00