

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-538197
(P2024-538197A)

(43)公表日 令和6年10月18日(2024.10.18)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 29/40 (2006.01)	B 0 1 J 29/40	Z 4 G 1 6 9
C 0 7 C 4/06 (2006.01)	C 0 7 C 4/06	4 H 0 0 6
C 0 7 C 11/04 (2006.01)	C 0 7 C 11/04	4 H 0 3 9
C 0 7 C 11/06 (2006.01)	C 0 7 C 11/06	
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全34頁)		

(21)出願番号	特願2024-523449(P2024-523449)	(71)出願人	503191287
(86)(22)出願日	令和4年10月18日(2022.10.18)		中国石油化工股▲ふん▼有限公司
(85)翻訳文提出日	令和6年5月15日(2024.5.15)		中華人民共和國100728北京市朝陽区朝陽門北大街22號
(86)国際出願番号	PCT/CN2022/125833	(71)出願人	509128052
(87)国際公開番号	WO2023/066225		中国石油化工股▲ふん▼有限公司上海石油化工研究院
(87)国際公開日	令和5年4月27日(2023.4.27)		SHANGHAI RESEARCH I NSTITUTE OF PETROCH EMICAL TECHNOLOGY S INOPEC
(31)優先権主張番号	202111217885.7		中華人民共和國201208上海市浦東新区浦東北路1658号
(32)優先日	令和3年10月19日(2021.10.19)		NO. 1658 PUDONG BEI ROAD, PUDONG NEW ARE
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)		最終頁に続く
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,最終頁に続く		

(54)【発明の名称】 Z S M－5 モレキュラーシーブ触媒、その調製方法およびその応用

(57)【要約】

本発明は、Z S M－5 モレキュラーシーブ触媒、その調製方法およびその応用に関する。前記触媒において、前記直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の間の交点での骨格アルミニウム量と直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路にある骨格アルミニウム量との比は1．4：1～10：1であり、シリカーアルミナモル比S i O₂/A l₂O₃は80～1500であり、微孔性細孔容積は全細孔容積の70%～92%を占め得る。本発明の前記触媒がオレフィンの接触分解によるプロピレンおよびエチレンの製造のために使用される場合には、前記触媒は、反応水素移動指数が低く、安定性が高く、原料オレフィンの転化率が高く、プロピレンおよびエチレンの生成物の選択性が高いという特徴を有する。

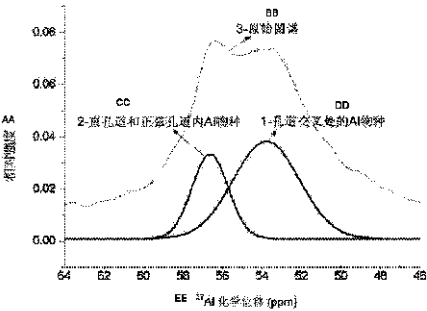


図 1
AA Relative strength
BB 3-Al species
CC 2-Al species in a straight channel and a sinusoidal channel
DD 1-Al species at the intersection between channels
EE Al chemical shift (ppm)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ZSM-5 モレキュラーシーブ触媒であって、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点に位置する骨格アルミニウム量と直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム量との比は、 $1.4:1 \sim 10:1$ 、好ましくは $1.4:1 \sim 4:1$ 、より好ましくは $1.5:1 \sim 3:1$ であり、前記 ZSM-5 モレキュラーシーブ触媒のシリカアルミナモル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は、 $80 \sim 1500$ 、好ましくは $80 \sim 1000$ 、より好ましくは $96 \sim 1000$ 、いっそうより好ましくは $150 \sim 1000$ 、さらにより好ましくは $200 \sim 1000$ 、いっそうさらにより好ましくは $250 \sim 1000$ である、ZSM-5 モレキュラーシーブ触媒。

10

【請求項 2】

前記触媒の微孔性細孔容積は、全細孔容積の $70\% \sim 92\%$ 、好ましくは $75\% \sim 90\%$ 、より好ましくは $80\% \sim 90\%$ を占めることを特徴とする、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

前記触媒の前記全細孔容積は、 $0.01 \text{ mL/g} \sim 1.2 \text{ mL/g}$ 、好ましくは $0.1 \text{ mL/g} \sim 0.8 \text{ mL/g}$ であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の触媒。

【請求項 4】

重量部で以下の成分を含むことを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の触媒：

- a) 水素型 ZSM-5 モレキュラーシーブ 90 部～100 部、好ましくは 92 部～99 部；
- b) 希土類元素 0 部～5 部、好ましくは 0.5 部～3.0 部；および
- c) アルカリ土類金属元素 0 部～5 部、好ましくは 0.5 部～5.0 部。

20

【請求項 5】

前記水素型 ZSM-5 モレキュラーシーブのシリカアルミナモル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は、 $80 \sim 1500$ 、好ましくは $80 \sim 1000$ 、より好ましくは $96 \sim 1000$ 、いっそうより好ましくは $150 \sim 1000$ 、さらにより好ましくは $200 \sim 1000$ 、いっそうさらにより好ましくは $250 \sim 1000$ であることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 6】

前記希土類元素は、La、Ce、Pr および Nd から選択される少なくとも 1 つであり；および／または、前記アルカリ土類金属元素は、Mg、Ca、Sr および Ba から選択される少なくとも 1 つであることを特徴とする、請求項 4～5 のいずれか 1 項に記載の触媒。

30

【請求項 7】

前記 ZSM-5 モレキュラーシーブ触媒中、前記触媒の重量に基づいて、バインダーの重量含有量は、 5% 以下、好ましくは 2% 以下、さらに好ましくは 0.5% 以下であり、特に好ましくは、前記 ZSM-5 モレキュラーシーブ触媒はバインダーを含まないことを特徴とする、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 8】

以下の (1)～(3) を含む、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の ZSM-5 モレキュラーシーブ触媒の調製方法：

- (1) ZSM-5 モレキュラーシーブ原料粉末を調製する工程；
- (2) 工程 (1) で得られた前記モレキュラーシーブ原料粉末を成形用バインダーと混合し、混練し、乾燥後に触媒前駆体を形成する工程；
- (3) 工程 (2) で得られた前記触媒前駆体を第 3 のテンプレート剤の存在下で第 3 の水熱結晶化に供し、アンモニウム交換を行い、前記 ZSM-5 モレキュラーシーブ触媒を得る工程。

40

【請求項 9】

前記調製方法は、さらに、工程 (4)：工程 (3) で得られた前記 ZSM-5 モレキュ

50

ラーシーブに希土類金属および／またはアルカリ土類金属を担持させて、金属含有 Z S M-5 モレキュラーシーブ触媒を得る工程を含むことを特徴とする、請求項 8 に記載の調製方法。

【請求項 10】

工程（1）における前記 Z S M-5 モレキュラーシーブ原料粉末の前記調製方法は、以下の（1. 1）および（1. 2）を含むことを特徴とする、請求項 8 または 9 に記載の調製方法：

（1. 1）第 1 のテンプレート剤、第 1 のアルミニウム源、ケイ素源、第 1 のアルカリ源を水と混合し、第 1 の水熱方法を行う工程；

（1. 2）工程（1. 1）の結晶化後に得られた混合物に、第 2 のアルミニウム源、第 2 のテンプレート剤、第 2 のアルカリ源を混合し、第 2 の水熱結晶化後の前記 Z S M-5 モレキュラーシーブ原料粉末を得る工程。

10

【請求項 11】

工程（1. 1）における前記第 1 のテンプレート剤は、臭化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、およびアンモニア水のうちの少なくとも 1 つであり；

および／または、工程（1. 1）における前記第 1 のアルミニウム源は、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウムおよびリン酸アルミニウムのうちの少なくとも 1 つであり；

および／または、工程（1. 1）における前記第 1 の水熱結晶化の条件は、結晶化温度 80℃～150℃、結晶化時間 2 時間～10 時間であり；

20

および／または、工程（1. 1）において、 NH_4^+ に基づく前記第 1 のテンプレート剤、 Al_2O_3 に基づく前記第 1 のアルミニウム源、 SiO_2 に基づく前記ケイ素源、 OH^- に基づく前記第 1 のアルカリ源、および H_2O に基づく水のモル比は、 $\text{NH}_4^+ : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{OH}^- : \text{H}_2\text{O} = 0.2 \sim 0.3 : 0.0005 \sim 0.008 : 1 : 0.2 \sim 4 : 15 \sim 20$ 、好ましくは $0.2 \sim 0.3 : 0.0005 \sim 0.001 : 1 : 0.2 \sim 0.4 : 15 \sim 20$ であったことを特徴とする、請求項 10 に記載の調製方法。

【請求項 12】

工程（1. 2）における前記第 2 のアルミニウム源は、硫酸アルミニウムカリウムおよびメタアルミン酸ナトリウムのうちの少なくとも 1 つであり；

30

および／または、 Al_2O_3 に基づく工程（1. 2）で添加される前記第 2 のアルミニウム源の量は、 Al_2O_3 に基づく工程（1. 2）における前記第 2 のアルミニウム源および工程（1. 1）における前記第 1 のアルミニウム源の合計重量の 30% 以上、好ましくは 40% 以上を占め；

および／または、工程（1. 2）における前記第 2 のテンプレート剤は、*n*-ブチルアミン、ヘキサンジアミン、およびピリジンのうちの少なくとも 1 つであり；

および／または、工程（1. 2）において、第 2 のアルカリ源を使用して、系の pH 値を 8 から 10 までに制御し；

および／または、前記第 2 の水熱結晶化の条件は、結晶化温度 120℃～200℃、結晶化時間 10 時間～100 時間であることを特徴とする、請求項 10 または 11 に記載の調製方法。

40

【請求項 13】

工程（3）における前記第 3 のテンプレート剤は、アンモニア水、エチルアミン、エチレンジアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、ヘキサンジアミン、臭化テトラプロピルアンモニウム、および水酸化テトラプロピルアンモニウムのうちの少なくとも 1 つであり；

および／または、前記第 3 の水熱結晶化は、工程（2）で得られた前記触媒前駆体を前記第 3 のテンプレート剤を含む水蒸気中に載置することによって結晶化させるものであり、前記第 3 のテンプレート剤と前記触媒前駆体との重量比は 1～3：1 であり、前記結晶化は、130℃～200℃で 20 時間～200 時間行われることを特徴とする、請求項 8

50

～12のいずれか1項に記載の調製方法。

【請求項14】

オレフィン接触分解によるプロピレンおよびエチレンの製造における、請求項1～7のいずれか1項に記載の触媒、または、請求項8～13のいずれか1項に記載の調製方法によって調製される触媒、の使用。

【請求項15】

オレフィン原料をZSM-5モレキュラーシーブ触媒と接触させて反応させ、プロピレンおよびエチレンの生成物を得、好ましくはC4～C6オレフィンの少なくとも1つを前記原料として使用し、反応条件は、反応温度400℃～600℃、好ましくは420℃～580℃、反応圧力0MPa～0.3MPa、好ましくは0.01MPa～0.2MPa、重量空間速度1時間⁻¹～50時間⁻¹、好ましくは2時間⁻¹～40時間⁻¹であることを特徴とする、請求項14に記載の使用。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

〔技術分野〕

本発明は、接触分解の分野に関し、特にZSM-5モレキュラーシーブ触媒およびその調製方法、ならびにオレフィン接触分解によるプロピレンおよびエチレンの増産への応用に関する。

【0002】

〔背景技術〕

20

プロピレンおよびエチレンは石油化学産業における重要な基礎原料である。ポリオレフィンおよびその誘導体の需要の急成長に牽引され、プロピレンおよびエチレンの需要は近年好調を維持し、急成長している。したがって、これらは大きな市場可能性を持つ生成物として考えられている。C4以上の混合オレフィンは、エチレン工場および製油所のFCC装置から副生するもので、通常は液化ガス燃料などの低付加価値生成物としてのみ利用できる。これをさらにプロピレンおよびエチレンに加工し、この多量の価値あるオレフィン資源をフル活用することが、経済および技術の発展に大きく寄与することは間違いない。オレフィンを含む原料は、オレフィン接触分解技術によってエチレンおよびプロピレンに変換することができる。開発技術の絶え間ない革新および発展により、前記オレフィン接触分解技術はプロピレンおよびエチレンの生産を増加させ、生産効率を大幅に向上させ、石油化学工業の発展に大きな影響を与え、石油化学生産技術の後続の革新および発展を促進するのに役立つという重要な成果を達成した。触媒は、オレフィン接触分解反応のコア技術として、多くの学者によって様々な調製方法を用いて広く研究されている。研究の焦点は、高い活性および選択性を持つ触媒の調製、酸特性の調節によるモレキュラーシーブの選択性の向上、モレキュラーシーブの細孔構造の最適化および制御である。さらに、副生成物および炭素析出物の生成の低減、元素の修飾、担持量、および修飾方法などは全て、触媒性能および生成物分布に直接影響する。

30

【0003】

水素型ZSM-5、ZSM-11、またはSAPO-34などのモレキュラーシーブを活性成分とし、不活性ガスを熱媒体および希釈剤として使用するオレフィン分解のための触媒は、反応における各種指標の改善に大きく寄与する。しかし、当該反応中に水が存在すると、前記触媒の長期使用には不利である。高温水熱条件下では、酸性モレキュラーシーブ触媒は通常激しい骨格脱アルミンを起こし、その結果、触媒酸密度が急速に低下し、触媒活性が不可逆的に失われる。同時に、モレキュラーシーブの強酸性のために、オレフィン分解によるプロピレンおよびエチレンの製造中に、オレフィンオリゴマー化連鎖成長、水素移動および芳香族化などの副反応が生じることがあり、さらには、モレキュラーシーブ触媒の細孔内でコーキングが生じ、反応活性中心を覆い、触媒の急速な失活をもたらすことがある。EP0109059A1は、C4-C12オレフィンを分解してプロピレンを製造する方法を開示しており、ここでZSM-5またはZSM-11のモレキュラーシーブが触媒として使用されている。US6307117は、C4-C12オレフィンを

40

50

分解してプロピレンおよびエチレンを製造する方法を開示しており、ここで使用される触媒の活性成分はプロトン酸を含まず、I B族金属を含むZSM-5モレキュラーシーブである。上記文献に報告されているオレフィン分解触媒は、いずれも程度の差こそあれ、生成物の選択性が低い、触媒の安定性が低い、コーキングおよび失活が起こりやすい、長期運転ができないなどの欠点を有しており、工業化が困難である。

【0004】

〔発明の内容〕

本発明が解決しようとする技術的課題は、オレフィン接触分解によるプロピレンおよびエチレンの製造において、既存技術でのオレフィン触媒分解によるプロピレンおよびエチレンの製造では触媒の安定性が悪く、かつ、プロピレンおよびエチレンの選択性が低いという問題に対して、ZSM-5モレキュラーシーブ触媒およびその調製方法を提供するとともに、オレフィン接触分解によるプロピレンおよびエチレンの製造を増やす触媒の応用を提供することにある。本発明の触媒がオレフィン接触分解によるプロピレンおよびエチレンの製造に使用された場合には、本発明の触媒は、反応水素移動指数が低く、安定性が高く、オレフィン原料の転化率が高く、プロピレンおよびエチレンの生成物の選択性が高いという特徴を有する。

10

【0005】

本発明の第1の態様は、ZSM-5モレキュラーシーブ触媒を提供し、ここで、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点に位置する骨格アルミニウム量と直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム量との比は、1.4:1~10:1であり、ZSM-5モレキュラーシーブのシリカ-アルミナモル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は、80~1500である。

20

【0006】

上記技術的解決手段において、触媒中の直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点に位置する骨格アルミニウム量と直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム量との比は、好ましくは1.4:1~4:1であり、より好ましくは1.5:1~3:1である。

【0007】

上記技術的解決手段において、触媒中の直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点に位置する骨格アルミニウム量と直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム量との比の範囲内において、非限定的な特定の点の値は、1.4:1、1.5:1、1.6:1、1.7:1、1.8:1、1.9:1、2.0:1、2.1:1、2.2:1、2.3:1、2.4:1、2.5:1、2.6:1、2.7:1、2.8:1、2.9:1、3.0:1、3.2:1、3.5:1、4.0:1などとすることができる。

30

【0008】

上記技術的解決手段において、触媒中のZSM-5モレキュラーシーブのシリカ-アルミナモル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は、好ましくは80~1000、より好ましくは96~1000、いっそうより好ましくは150~1000、さらにより好ましくは200~1000、いっそうさらにより好ましくは250~1000である。

40

【0009】

上記の技術的解決手段において、微孔性細孔容積は、好ましくは触媒中の全細孔容積の70%~92%、より好ましくは75%~90%、いっそうより好ましくは80%~90%を占める。

【0010】

上記技術的解決手段において、全細孔容積に対する微孔性細孔容積の割合の非限定的な特点の値は、70%、72%、73%、74%、76%、78%、80%、82%、84%、86%、88%、90%、92%などとすることができる。

【0011】

上記技術的解決手段において、触媒の全細孔容積は、好ましくは0.01mL/g~1

50

． 2 m L / g 、より好ましくは 0 . 1 m L / g ～ 0 . 8 m L / g である。

【 0 0 1 2 】

上記技術的解決手段において、Z S M - 5 モレキュラーシーブ触媒は、好ましくは重量部で以下の成分を含む：

a) 9 0 部 ～ 1 0 0 部、好ましくは 9 2 部 ～ 9 9 部の水素型 Z S M - 5 モレキュラーシーブ；

b) 0 部 ～ 5 部、好ましくは 0 . 5 部 ～ 3 . 0 部の希土類元素；および

c) 0 部 ～ 5 部、好ましくは 0 . 5 部 ～ 5 . 0 部のアルカリ土類金属元素。

【 0 0 1 3 】

上記技術的解決手段において、水素型 Z S M - 5 モレキュラーシーブのシリカーアルミナモル比 $S i O_2 / A l_2 O_3$ は、好ましくは 8 0 ～ 1 5 0 0 、より好ましくは 8 0 ～ 1 0 0 0 、いっそうより好ましくは 9 6 ～ 1 0 0 0 、なおいっそうより好ましくは 1 5 0 ～ 1 0 0 0 、さらにより好ましくは 2 0 0 ～ 1 0 0 0 、いっそうさらにより好ましくは 2 5 0 ～ 1 0 0 0 である。

【 0 0 1 4 】

上記技術的解決手段において、希土類元素は、好ましくは L a 、 C e 、 P r および N d から選択される少なくとも 1 つである。

【 0 0 1 5 】

上記技術的解決手段において、アルカリ土類金属元素は、好ましくは M g 、 C a 、 S r および B a から選択される少なくとも 1 つである。

【 0 0 1 6 】

上記技術的解決手段において、Z S M - 5 モレキュラーシーブ触媒中、バインダーの重量含有量は、触媒重量に基づき、好ましくは 5 % 以下、より好ましくは 2 % 以下、さらに好ましくは 0 . 5 % 以下である。さらに、Z S M - 5 モレキュラーシーブ触媒は、好ましくはバインダーを含まない Z S M - 5 モレキュラーシーブ触媒である。

【 0 0 1 7 】

上記の技術的解決手段において、Z S M - 5 モレキュラーシーブ触媒は、好ましくはオレフィン接触分解触媒である。

【 0 0 1 8 】

本発明の第 2 の態様は、以下の工程を含む、上記 Z S M - 5 モレキュラーシーブ触媒を調製するための方法を提供する：

(1) Z S M - 5 モレキュラーシーブ原料粉末を調製する工程；

(2) 工程 (1) で得られた前記モレキュラーシーブ原料粉末を成形用バインダーと混合し、混練し、乾燥後に触媒前駆体を形成する工程；

(3) 工程 (2) で得られた前記触媒前駆体を第 3 のテンプレート剤の存在下で第 3 の水熱結晶化に供し、アンモニウム交換を行い、前記 Z S M - 5 モレキュラーシーブ触媒を得る工程。

【 0 0 1 9 】

上記の技術的解決手段において、任意に、工程 (4) ：工程 (3) で得られた前記 Z S M - 5 モレキュラーシーブに希土類金属および／またはアルカリ土類金属を担持させて、金属含有 Z S M - 5 モレキュラーシーブ触媒を得る工程が含まれる。

【 0 0 2 0 】

上記技術的解決手段において、工程 (1) の Z S M - 5 モレキュラーシーブ原料粉末の調製方法は、好ましくは以下を含む：

(1 . 1) 第 1 のテンプレート剤、第 1 のアルミニウム源、ケイ素源、第 1 のアルカリ源を水と混合し、第 1 の水熱結晶化を行う工程；

(1 . 2) 工程 (1 . 1) の結晶化後に得られた混合物に、第 2 のアルミニウム源、第 2 のテンプレート剤、第 2 のアルカリ源を混合し、第 2 の水熱結晶化後の前記 Z S M - 5 モレキュラーシーブ原料粉末を得る工程。

【 0 0 2 1 】

10

20

30

40

50

上記技術的解決手段において、工程（１．１）における第１のテンプレート剤は、好ましくは臭化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、およびアンモニア水のうちの少なくとも１つであり；第１のアルミニウム源は、好ましくは硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、およびリン酸アルミニウムのうちの少なくとも１つであり；ケイ素源は、好ましくは水ガラス、オルトケイ酸テトラエチルおよびシリカゾルのうちの少なくとも１つであり；第１のアルカリ源は、好ましくは水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムのうちの少なくとも１つである。第１の水熱結晶化は、ステンレス鋼製オートクレーブ中、自己発生圧力下で行うことができる。水は、好ましくは脱イオン水である。第１の水熱結晶化の条件は、好ましくは、結晶化温度 $80^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、結晶化時間 ２時間 $\sim$ １０時間である。工程（１．１）において、 NH_4^{+} に基づく第１のテンプレート剤、 Al_2O_3 に基づく第１のアルミニウム源、 SiO_2 に基づくケイ素源、 OH^{-} に基づく第１のアルカリ源、および H_2O に基づく水のモル比は、 $\text{NH}_4^{+} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{OH}^{-} : \text{H}_2\text{O} = 0.2 \sim 0.3 : 0.0005 \sim 0.008 : 1 : 0.2 \sim 0.4 : 15 \sim 20$ 、好ましくは $0.2 \sim 0.3 : 0.0005 \sim 0.001 : 1 : 0.2 \sim 0.4 : 15 \sim 20$ であった。

10

【００２２】

上記技術的解決手段において、工程（１．２）における第２のアルミニウム源は、好ましくは、硫酸アルミニウムカリウムおよびメタアルミン酸ナトリウムのうちの少なくとも１つである。硫酸アルミニウムカリウムは、硫酸アルミニウムカリウム十二水和物などの水和物であり得る。第２のテンプレート剤は、好ましくは、*n*-ブチルアミン、ヘキサジアミン、およびピリジンのうちの少なくとも１つである。第２のアルカリ源は、好ましくは、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムのうちの少なくとも１つである。工程（１．２）で添加される第２のアルミニウム源および工程（１．１）で添加される第１のアルミニウム源の合計量に対する工程（１．１）で添加されるケイ素源のモル比は、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ に基づき、好ましくは $80 \sim 1500$ 、より好ましくは $80 \sim 1000$ である。工程（１．２）で添加される Al_2O_3 に基づく第２のアルミニウム源の量は、好ましくは、工程（１．２）における Al_2O_3 に基づく第２のアルミニウム源および工程（１．１）における Al_2O_3 に基づく第１のアルミニウム源の合計重量の ３０％以上、より好ましくは ４０％以上を占める。

20

【００２３】

上記の技術的解決手段において、第２のテンプレート剤と第２のアルミニウム源とのモル比は、工程（１．２）における $\text{NH}_4^{+} / \text{Al}_2\text{O}_3$ に基づき、好ましくは $200 \sim 500 : 1$ である。第２のアルカリ源は、系の pH 値を、好ましくは $8 \sim 10$ に制御するために使用される。第２の水熱結晶化の条件は、好ましくは、結晶化温度 $120^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、結晶化時間 １０時間 $\sim$ １００時間である。第２の水熱結晶化は、ステンレス鋼製オートクレーブ中、自己発生圧力下で行うことができる。

30

【００２４】

上記技術的解決方法において、第２の水熱結晶化後に得られた生成物を洗浄、乾燥、焼成して、ZSM-5 モレキュラーシーブ原料粉末を得ることができる。洗浄は脱イオン水によって行うことができる。乾燥条件は、乾燥温度 $80^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、乾燥時間 １０時間 $\sim$ ２０時間が好ましい。焼成条件は、焼成温度 $500^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ 、焼成時間 ８時間 $\sim$ １５時間が好ましい。

40

【００２５】

上記技術的解決手段の工程（２）において、バインダーは好ましくはケイ素化合物、または、ケイ素化合物およびアルミニウム化合物である。アルミニウム化合物は、好ましくは酸化アルミニウムおよびアルミニウムゾルから選択される少なくとも１つであり、ケイ素化合物は、好ましくはホワイトカーボンブラックおよびケイ素ゾルから選択される少なくとも１つである。バインダーにおいて、ケイ素化合物は二酸化ケイ素に基づき算出され、アルミニウム化合物は酸化アルミニウムに基づき算出される。ケイ素化合物の量は、１０重量％ $\sim$ １００重量％または ５０重量％ $\sim$ １００重量％を占め得る。バインダーの添加

50

量は、酸化アルミニウムおよび二酸化ケイ素の重量の合計に基づき、好ましくはモレキュラーシーブ原料粉末およびバインダーの合計重量の8%～45%、より好ましくは10%～40%である。工程(2)の成形は、押出成形などの従来の成形方法で行うことができる。工程(2)では、成形条件に応じて適量の水を添加することができる。乾燥条件は、好ましくは乾燥温度80℃～120℃、乾燥時間5時間～10時間である。

【0026】

上記技術的解決手段において、工程(3)における第3のテンプレート剤は、好ましくは、アンモニア水、エチルアミン、エチレンジアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、ヘキサジアミン、臭化テトラプロピルアンモニウム、および水酸化テトラプロピルアンモニウムのうちの少なくとも1つである。第3の水熱結晶化は、好ましくは、工程(2)で得られた触媒前駆体を、第3のテンプレート剤を含む水蒸気中に載置することによって行われる結晶化である。第3のテンプレート剤と触媒前駆体との重量比は、好ましくは1～3:1であり、結晶化は、好ましくは130℃～200℃で20時間～100時間行われる。第3の水熱結晶化は、気固結晶変換法(すなわち、触媒前駆体を結晶化釜の中間仕切り網上に置き、第3のテンプレート剤を含む水溶液を中間仕切り網の下方に置き、結晶化条件下で、下方の第3のテンプレート剤を含む水溶液から水蒸気を発生させて触媒前駆体上で結晶変換処理を行う)を用いて行うことが好ましい。第3の水熱結晶化は、ステンレス鋼製オートクレーブ中、自己発生圧力下で行うことができる。第3のテンプレート剤と第3のテンプレート剤の水溶液中の水との重量比は、好ましくは1～2:1である。

【0027】

上記技術的解決手段において、第3の水熱結晶化から得られた生成物は、洗浄、乾燥、焼成することができる。乾燥条件は、乾燥温度80℃～100℃、乾燥時間10時間～20時間が好ましい。焼成条件は、好ましくは、焼成温度450℃～600℃、焼成時間5時間～10時間である。

【0028】

上記技術的解決手段において、工程(3)のアンモニウム交換は、好ましくは、触媒前駆体の結晶化から得られた生成物をアンモニウム塩水溶液中に入れてアンモニウム交換し、洗浄し、乾燥する。アンモニウム塩は、好ましくは、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウムおよび硫酸アンモニウムからなる群より選択される1つ以上である。アンモニウム塩水溶液中のアンモニウム塩の重量含有量は、好ましくは5%～10%である。アンモニウム交換温度は好ましくは80℃～90℃であり、アンモニウム交換回数は3回～6回である。アンモニウム交換後に得られた生成物は焼成されるが、焼成条件は、好ましくは、焼成温度500℃～600℃、焼成時間4時間～8時間である。

【0029】

上記技術的解決手段において、工程(4)は、触媒の構成に基づいて決定される任意の工程である。希土類金属および／またはアルカリ土類金属の担持方法は、含浸法であってもよい。好ましくは、希土類金属およびアルカリ土類金属を含有する触媒であり、担持工程は、まず、希土類金属を担持したZSM-5モレキュラーシーブを得、次いで、希土類金属およびアルカリ土類金属を担持したZSM-5モレキュラーシーブ、すなわち、金属含有ZSM-5モレキュラーシーブ触媒を得る。含浸法は、好ましくは等容含浸法である。希土類金属塩を含む溶液またはアルカリ土類金属塩を含む溶液にモレキュラーシーブを3時間～10時間等容含浸し、60℃～100℃で10時間～20時間乾燥し、450℃～600℃で8時間～10時間焼成する。希土類金属塩溶液中の希土類金属の重量濃度は0.2%～5%である。希土類元素は、好ましくはLa、Ce、PrおよびNdから選択される少なくとも1つであり、アルカリ土類金属塩溶液中のアルカリ土類金属の重量濃度は、好ましくは0.2%～5%である。アルカリ土類金属元素は、好ましくはMg、Ca、SrおよびBaから選択される少なくとも1つである。

【0030】

本発明の第3の態様は、オレフィン接触分解によるプロピレンおよびエチレンの製造に

おける上記 Z S M-5 モレキュラーシーブ触媒の適用、またはオレフィン接触分解において上記 Z S M-5 モレキュラーシーブ触媒を使用することによるプロピレンおよびエチレンの製造方法を提供する。

【0031】

上記技術的解決手段において、オレフィン接触分解によるプロピレンおよびエチレンの製造プロセスは、オレフィン原料を上記 Z S M-5 モレキュラーシーブ触媒と接触させて反応させ、プロピレンおよびエチレンの生成物を得る工程であってもよい。

【0032】

上記技術的解決手段において、原料として C 4 ~ C 6 オレフィンの少なくとも 1 つを用いることが好ましく、反応条件は、反応温度 4 0 0 °C ~ 6 0 0 °C、より好ましくは 4 2 0 °C ~ 5 8 0 °C、反応圧力 0 M P a ~ 0 . 3 M P a、より好ましくは 0 . 0 1 M P a ~ 0 . 2 M P a、重量空間速度 1 時間⁻¹ ~ 5 0 時間⁻¹、より好ましくは 2 時間⁻¹ ~ 4 0 時間⁻¹、であることが好ましい。

【0033】

上記技術的解決手段において、プロピレンおよびエチレンは触媒層を通して原料から製造され、反応水素移動指数は、好ましくは 9 . 6 % 未満、より好ましくは 7 % 未満であり；本明細書において反応水素移動指数とは、生成物中のプロパンおよびプロピレンの収率重量比である。

【0034】

先行技術において、オレフィン接触分解によるプロピレンおよびエチレンの増産プロセスは、プロピレンおよびエチレンの選択性が低く、かつ、触媒の安定性が低いという問題を含んでいる。これは主に、オレフィン分解反応ネットワークが複雑で、1 分子分解、2 分子分解および 3 分子分解を含むためである。前記プロセスは、オレフィンの異性化、オリゴマー化、分解、脱水素芳香族化、水素移動反応、アルキル化、コーキングなどの複数の工程を含み、水素移動反応の程度は、残りの副反応および生成物の選択性に影響を与える重要な要因である。通常、低シリカーアルミナ比 Z S M-5 モレキュラーシーブはより酸性中心であり、このことが、反応に使用された後に、副反応の増加、生成物の選択性の低下、副生成物によるモレキュラーシーブの細孔の閉塞を招き、その結果、触媒活性が低下し、最終的に触媒が失活する。しかし、シリカーアルミナ比の高い Z S M-5 モレキュラーシーブは、活性中心が少なく、活性分布が不均一であるため、反応活性が低く、触媒の安定性が悪い。本発明者は、研究の結果、Z S M-5 モレキュラーシーブ触媒をオレフィン接触分解によるプロピレンおよびエチレンの製造に使用した場合には、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点における骨格アルミニウム量が、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム量よりも著しく多く、かつ Z S M-5 モレキュラーシーブ触媒のシリカーアルミナ比が比較的高い場合に、良好な活性および良好な選択性を示し、さらに安定性が向上することを見出した。さらに、微孔性細孔容積の適切な割合は、性能を向上させるのに役立つ。

【0035】

先行技術と比較して、本発明は以下の技術的効果を奏する：

1 . 本発明の Z S M-5 モレキュラーシーブ触媒は、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点における骨格アルミニウム量が、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム量と比較して著しく多く、シリカーアルミナ比が比較的高いという特徴を有し、触媒活性中心の利用率を大幅に向上させる。これにより、細孔流路の交点で生成する生成物および中間体が拡散しやすくなり、副反応の発生および炭素析出物の形成が劇的に減少し、反応水素移動指数が劇的に低下し、触媒活性および生成物選択性が大幅に向上し、安定性もさらに向上する。

【0036】

2 . 本発明の Z S M-5 モレキュラーシーブ触媒の調製プロセスの間、特に Z S M-5 モレキュラーシーブ原料粉末の合成プロセスの間、異なるアルミニウム源およびテンプレート剤を段階的に添加する。調製されたモレキュラーシーブ触媒は複合細孔流路構造を有

し、結晶変換処理後、得られた触媒は基本的にバインダーを含まない。直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点に位置する骨格アルミニウム量は、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム量よりも著しく多く、シリカーアルミナ比が比較的高い場合には、触媒活性と生成物選択性が著しく向上し、安定性もさらに向上する。微孔性細孔容積の適切な割合は、性能をさらに向上させる。

【0037】

3. 本発明のオレフィン接触分解によるエチレンおよびプロピレンの製造方法は、先行技術における反応水素移動指数が高い、触媒活性が低い、プロピレンおよびエチレンの選択性が低いという欠点を効果的に改善する。本発明の触媒を使用することにより、反応水素移動指数を9.6%以下、より好ましくは7%以下に低減することができ、オレフィン原料の転化率は71%以上であり、プロピレンおよびエチレンの目的生成物の選択性は68%を上回り、好ましくは80%を上回る。反応75時間後においても、触媒の活性および選択性に大きな変化はなく、安定性が良好であることがわかる。

【0038】

〔図面の説明〕

図1は、実施例1で得られた触媒の骨格アルミニウム ^{27}Al 核磁気共鳴スペクトルである。図1において、線1は、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点での骨格アルミニウム種を表し、線2は、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム種を表し、線3は、ピーク分離前の元の曲線を表す；

図2は、実施例1で得られた触媒のXRDスペクトルである；

図3は、比較例5で得られた触媒の骨格アルミニウム ^{27}Al 核磁気共鳴スペクトルである。図3において、線1は、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点での骨格アルミニウム種を表し、線2は、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム種を表し、線3は、ピーク分離前の元の曲線を表す；

図4は、比較例5で得られた触媒のXRDスペクトルを示す。

【0039】

〔具体的な実施形態〕

以下、実施例を通して本発明をさらに説明する。

【0040】

本発明において、細孔容積の決定は、Tristar 3000型物理吸着装置を用いて行う。300℃で3時間の真空処理の後、試料を試験装置に入れ、液体窒素を加えて試験を行う。試料の細孔分布は、Barrett-Joyner-Helenda (BJH) モデルを用いて計算される。

【0041】

本発明において、 ^{27}Al 核磁気共鳴特性評価に使用する装置は、Bruker社のDSX 300型核磁気共鳴装置である。 ^{27}Al 化学シフトについては、飽和塩化アルミニウム溶液中の $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ を参照のこと。核磁気スペクトルは、マジックアングル回転速度4kHzの条件下で得られる。その際、触媒中の直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点に位置する骨格アルミニウムは、 ^{27}Al 核磁気共鳴スペクトルにおいて54ppm付近（例えば 54 ± 0.2 ppmの範囲）の化学シフトのピークに対応し、一方、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウムは、 ^{27}Al 核磁気共鳴スペクトルにおいて56ppm付近（例えば 56 ± 0.6 ppmの範囲）の化学シフトのピークに対応する。直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点に位置する骨格アルミニウム量と直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム量との比は、 ^{27}Al 核磁気共鳴スペクトルによるピーク分離後の54ppm付近および56ppm付近のスペクトルピークの対応する面積の比である。

【0042】

本発明において、XRD分析は、グラフィートモノクロメーター、CuK α 線、管電圧40kV、管電流40mA、走査速度15分 $^{-1}$ 、走査範囲 2θ 5°～50°を用いて、リガク社製D/MAX-1400X型多結晶X線回折装置で行う。

【0043】

本発明において、シリカーアルミナモル比 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ は、オランダのフィリップス社製 Magix X 型蛍光分光分析装置を用いて固体試料の元素組成を分析することによって算出される。動作電圧は 40 kV、動作電流は 40 mA である。

【0044】

本発明の実施例および比較例において、C4～C6 オレフィンの少なくとも 1 つは、接触分解によってエチレンおよびプロピレンを製造するための原料として使用され、水素移動指数は、生成物中のプロパンおよびプロピレンの収率重量比である；

オレフィンの原料の転化率 (%) = (1 - 生成物中のオレフィンの重量 / 原料中のオレフィンの重量) × 100 %；

プロピレンおよびエチレンの選択性 (%) = 生成物中の生成されたプロピレンおよびエチレンの重量の合計 / (原料中のオレフィンの重量 - 反応後に残ったオレフィンの重量) × 100 %。

【0045】

〔実施例 1〕

(1) ZSM-5 モレキュラーシーブ原料粉末の調製

第 1 のテンプレート剤として臭化テトラプロピルアンモニウム、第 1 のアルミニウム源として硝酸アルミニウム、ケイ素源としてシリカゾル、第 1 のアルカリ源として水酸化ナトリウムを用い、 NH_4^+ に基づく臭化テトラプロピルアンモニウム、 Al_2O_3 に基づく硝酸アルミニウム、 SiO_2 に基づくシリカゾル、 OH^- に基づく水酸化ナトリウム、および H_2O に基づく水のモル比は、 $\text{NH}_4^+ : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{OH}^- : \text{H}_2\text{O} = 0.3 : 0.001 : 1 : 0.2 : 15$ であった。これらを十分に混合し、攪拌した後、オートクレーブに移し、100℃で 8 時間結晶化させ、次いで後で使用するために冷却した。第 2 のアルミニウム源である第 1 のアルミニウム源を除いた後の硫酸アルミニウムカリウム十二水和物を、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ に基づき、第 1 のアルミニウム源および第 2 のアルミニウム源の合計量に対するケイ素源のモル比が 300 になるように添加した。第 2 のテンプレート剤である *n*-ブチルアミンを、 $\text{NH}_4^+ / \text{Al}_2\text{O}_3$ に基づき、第 2 のテンプレート剤と第 2 のアルミニウム源とのモル比が 200 : 1 になるように添加し、上記晶析液と十分に混合した。第 2 のアルカリ源である水酸化ナトリウムを用いて pH を 10 に調整した後、混合物をステンレス鋼製オートクレーブに移し、120℃で 100 時間、第 2 の水熱結晶化を行った。合成された生成物を水で洗浄し、90℃で 15 時間乾燥し、600℃で 10 時間焼成して、ZSM-5 モレキュラーシーブ原料粉末を得た。

【0046】

(2) 触媒前駆体の調製

上記 ZSM-5 モレキュラーシーブ原料粉末 100 g、40 重量% SiO_2 を含むシリカゾル 25 g、および酸化アルミニウム 0.056 g を混合し、混練し、ストリップ状に押し出して成形し、80℃で 10 時間乾燥して、触媒前駆体を得た。

【0047】

(3) 水素型 ZSM-5 モレキュラーシーブの調製

第 3 のテンプレート剤としてエチルアミンを用い、予めエチルアミン 30 g および蒸留水 30 g の混合物を反応釜に添加し、上記調製したストリップ触媒前駆体 20 g を反応釜内の多孔質ステンレス鋼製網上に載置し、密閉後、130℃で 100 時間気固相水熱結晶化に供した。回収後、蒸留水を用いて生成物を洗浄し、90℃で 15 時間乾燥した後、空気雰囲気下、550℃で 10 時間焼成した。

【0048】

その後、90℃の 5 重量%硝酸アンモニウム溶液中で 3 回アンモニウム交換に供し、乾燥後、マッフル炉にて 500℃で 4 時間焼成して、水素型 ZSM-5 モレキュラーシーブを得た。

【0049】

(4) 金属成分の含浸

得られた水素型 Z S M - 5 モレキュラーシーブ固体を、P r 重量含有量 1 % の硝酸プラセオジム溶液 2 0 g に浸漬して 1 0 時間含浸し、1 0 0 °C で 1 0 時間乾燥して、5 5 0 °C で 8 時間焼成した。

【0 0 5 0】

最後に、上記の固体を、M g 重量含有量 2 % の硝酸マグネシウム溶液 2 0 g に 8 時間含浸し、1 0 0 °C で 1 0 時間乾燥し、5 5 0 °C で 8 時間焼成して、触媒を得た。

【0 0 5 1】

物理吸着試験によれば、触媒の全細孔容積は 0 . 3 m L / g であり、微孔性細孔容積は全細孔容積の 8 6 % を占めた。アルミニウム核磁気共鳴測定によると、図 1 に示すように、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点に位置する骨格アルミニウム量と直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム量との比は 2 : 1 であった。触媒のモル比 S i O ₂ / A l ₂ O ₃ は 2 8 2 であった。図 2 は、実施例 1 で得られた触媒の X R D スペクトルであり、当該触媒は、バインダー含有量が 0 . 2 % 未満の Z S M - 5 モレキュラーシーブ触媒であることがわかった。

【0 0 5 2】

固定床触媒反応装置を用い、エチレンプラントからのラフィネート混合 C 4 (ブタン 4 0 重量% およびブテン 6 0 重量%) を原料として用いて、オレフィン接触分解によりプロピレンおよびエチレンを製造する反応に対する調製した触媒の活性を評価した。評価に用いたプロセス条件は、触媒担持量 5 g 、反応温度 5 0 0 °C 、反応圧力 0 . 0 2 M P a 、重量空間速度 2 0 時間⁻¹ であった。反応結果は、C 4 オレフィン転化率 7 5 % 、水素移動指数 6 . 5 % 、プロピレンおよびエチレンの選択性 8 0 . 8 % であった。この触媒は 8 0 時間反応したが、活性および選択性に大きな変化はなく、良好な安定性を示した。

【0 0 5 3】

実施例 2

(1) Z S M - 5 モレキュラーシーブ原料粉末の調製

第 1 のテンプレート剤として水酸化テトラプロピルアンモニウム、第 1 のアルミニウム源として硝酸アルミニウム、ケイ素源としてオルトケイ酸テトラエチル、第 1 のアルカリ源として水酸化ナトリウムを用い、N H ₄⁺ に基づく水酸化テトラプロピルアンモニウム、A l ₂ O ₃ に基づく硝酸アルミニウム、S i O ₂ に基づくオルトケイ酸テトラエチル、O H ⁻ に基づく水酸化ナトリウム、および H ₂ O に基づく水のモル比は、N H ₄⁺ : A l ₂ O ₃ : S i O ₂ : O H ⁻ : H ₂ O = 0 . 2 : 0 . 0 0 0 5 : 1 : 0 . 4 : 2 0 であった。これらを十分に混合し、攪拌した後、オートクレーブに移し、8 0 °C で 1 0 時間結晶化させ、次いで後で使用するために冷却した。第 2 のアルミニウム源である第 1 のアルミニウム源を除いた後のアルミン酸ナトリウムを、S i O ₂ / A l ₂ O ₃ に基づき、第 1 のアルミニウム源および第 2 のアルミニウム源の合計量に対するケイ素源のモル比が 1 0 0 0 になるように添加した。第 2 のテンプレート剤であるピリジンを、N H ₄⁺ / A l ₂ O ₃ に基づき、第 2 のテンプレート剤と第 2 のアルミニウム源とのモル比が 3 0 0 : 1 になるように添加し、上記の晶析液と十分に混合した。第 2 のアルカリ源である水酸化ナトリウムを用いて p H を 8 に調整した後、混合物をステンレス鋼製オートクレーブに移し、2 0 0 °C で 1 0 時間、第 2 の水熱結晶化を行った。合成された生成物を水で洗浄し、8 0 °C で 2 0 時間乾燥し、5 0 0 °C で 1 5 時間焼成して、Z S M - 5 モレキュラーシーブ原料粉末を得た。

【0 0 5 4】

(2) 触媒前駆体の調製

上記 Z S M - 5 モレキュラーシーブ原料粉末 1 0 0 g 、ホワイトカーボンブラック 8 0 g 、アルミニウムゾル 0 . 6 8 g (2 0 % A l ₂ O ₃ 質量分率含有) を水 5 0 g と混合し、混練し、ストリップ状に押し出して成形し、1 2 0 °C で 5 時間乾燥して、触媒前駆体を得た。

【0 0 5 5】

3) 水素型 Z S M - 5 モレキュラーシーブの調製

第3のテンプレート剤としてヘキサンジアミンを用い、予めヘキサンジアミン60gおよび蒸留水30gの混合物を反応釜に添加し、上記で調製したストリップ触媒前駆体20gを反応釜内の多孔質ステンレス鋼製網上に置き、密閉後、150℃で80時間結晶化させた。回収後、蒸留水を用いて洗浄し、100℃で10時間乾燥し、空気雰囲気下600℃で5時間焼成した。

【0056】

その後、80℃の10%硝酸アンモニウム溶液中で3回アンモニウム交換に供し、乾燥後、マッフル炉にて550℃で4時間焼成して、水素型ZSM-5モレキュラーシーブを得た。

【0057】

(4) 金属成分の含浸

得られた水素型ZSM-5モレキュラーシーブ固体を、Nd重量含有量2%の硝酸ネオジム溶液20gに5時間浸漬し、60℃で20時間乾燥し、600℃で8時間焼成した。

【0058】

最後に、上記固体をCa重量含有量0.8%の硝酸カルシウム溶液20gに10時間含浸し、100℃で乾燥し、500℃で10時間焼成して、触媒を得た。得られた触媒のXRDスペクトルは図2と同様であり、バインダー含有量が0.2%未満のZSM-5モレキュラーシーブ触媒であることがわかった。

【0059】

物理吸着試験によると、触媒の全細孔容積は0.4mL/gであり、微孔性細孔容積は全細孔容積の90%を占めた。アルミニウム核磁気共鳴測定によると、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点に位置する骨格アルミニウム量と直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム量との比は1.5:1であった。触媒のモル比SiO₂/Al₂O₃は925であった。

【0060】

触媒の評価方法は実施例1と同じであり、反応結果は、C4オレフィン転化率73%、水素移動指数4.8%、プロピレンおよびエチレンの選択性85.6%であった。この触媒は78時間反応したが、活性および選択性に大きな変化はなく、良好な安定性を示した。

【0061】

実施例3

(1) ZSM-5モレキュラーシーブ原料粉末の調製

第1のテンプレート剤として臭化テトラプロピルアンモニウム、第1のアルミニウム源として硝酸アルミニウム、ケイ素源としてシリカゾル、第1のアルカリ源として水酸化ナトリウムを用い、NH₄⁺に基づく臭化テトラプロピルアンモニウム、Al₂O₃に基づく硝酸アルミニウム、SiO₂に基づくシリカゾル、OH⁻に基づく水酸化ナトリウム、およびH₂Oに基づく水のモル比は、NH₄⁺:Al₂O₃:SiO₂:OH⁻:H₂O=0.3:0.001:1:0.2:15であった。これらを十分に混合し、攪拌した後、オートクレーブに移し、100℃で8時間結晶化させ、次いで後で使用するために冷却した。第2のアルミニウム源である第1のアルミニウム源を除いた後の硫酸アルミニウムカリウム十二水和物を、SiO₂/Al₂O₃に基づき、第1のアルミニウム源および第2のアルミニウム源の合計量に対するケイ素源のモル比が300になるように添加した。第2のテンプレート剤であるn-ブチルアミンを、NH₄⁺/Al₂O₃に基づき、第2のテンプレート剤と第2のアルミニウム源とのモル比が200:1になるように添加し、上記の晶析液と十分に混合した。第2のアルカリ源である水酸化ナトリウムを用いてpHを10に調整した後、混合物をステンレス鋼製オートクレーブに移し、120℃で100時間、第2の水熱結晶化を行った。合成された生成物を水で洗浄し、90℃で15時間乾燥し、600℃で10時間焼成して、ZSM-5モレキュラーシーブ原料粉末を得た。

【0062】

(2) 触媒前駆体の調製

上記 Z S M - 5 モレキュラーシーブ原料粉末 1 0 0 g、4 0 重量 % S i O₂ を含むシリカゾル 2 5 g、および酸化アルミニウム 0 . 0 5 6 g を混合し、混練し、ストリップ状に押し出して成形し、8 0 °C で 1 0 時間乾燥して、触媒前駆体を得た。

【0 0 6 3】

(3) 水素型 Z S M - 5 モレキュラーシーブの調製

第 3 のテンプレート剤としてエチルアミンを用い、予めエチルアミン 3 0 g および蒸留水 3 0 g の混合物を反応釜に添加し、上記調製したストリップ触媒前駆体 2 0 g を反応釜内の多孔質ステンレス鋼製網上に載置し、密閉後、1 3 0 °C で 1 0 0 時間気固相水熱結晶化に供した。回収後、生成物を蒸留水で洗浄し、9 0 °C で 1 5 時間乾燥した後、空気雰囲気下、5 5 0 °C で 1 0 時間焼成した。

【0 0 6 4】

その後、9 0 °C の 5 重量 % 硝酸アンモニウム溶液中で 3 回アンモニウム交換に供し、乾燥後、マッフル炉にて 5 0 0 °C で 4 時間焼成し、触媒を得た。得られた触媒の X R D スペクトルは図 2 と同様であり、バインダー含有量が 0 . 2 % 未満の Z S M - 5 モレキュラーシーブ触媒であることがわかった。

【0 0 6 5】

物理吸着試験によると、触媒の全細孔容積は 0 . 5 m L / g であり、微孔性細孔容積は全細孔容積の 8 7 % を占めた。アルミニウム核磁気共鳴測定によると、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点に位置する骨格アルミニウム量と直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム量との比は 2 : 1 であった。触媒のモル比 S i O₂ / A l₂ O₃ は 2 8 0 であった。

【0 0 6 6】

触媒の評価方法は実施例 1 と同じであり、反応結果は、C 4 オレフィン転化率 7 6 %、水素移動指数 9 . 6 %、プロピレンおよびエチレンの選択性 6 8 . 2 % であった。この触媒は 8 2 時間反応したが、活性および選択性に大きな変化はなく、良好な安定性を示した。

【0 0 6 7】

実施例 4

(1) Z S M - 5 モレキュラーシーブ原料粉末の調製

第 1 のテンプレート剤として臭化テトラプロピルアンモニウム、第 1 のアルミニウム源として硝酸アルミニウム、ケイ素源としてシリカゾル、第 1 のアルカリ源として水酸化ナトリウムを用い、N H₄⁺ に基づく臭化テトラプロピルアンモニウム、A l₂ O₃ に基づく硝酸アルミニウム、S i O₂ に基づくシリカゾル、O H⁻ に基づく水酸化ナトリウム、および H₂ O に基づく水のモル比は、N H₄⁺ : A l₂ O₃ : S i O₂ : O H⁻ : H₂ O = 0 . 3 : 0 . 0 0 1 : 1 : 0 . 2 : 1 5 であった。これらを十分に混合し、攪拌した後、オートクレーブに移し、1 0 0 °C で 8 時間結晶化させ、次いで後で使用するために冷却した。第 2 のアルミニウム源である第 1 のアルミニウム源を除いた後の硫酸アルミニウムカリウム十二水和物を、S i O₂ / A l₂ O₃ に基づき、第 1 のアルミニウム源および第 2 のアルミニウム源の合計量に対するケイ素源のモル比が 3 0 0 になるように添加した。第 2 のテンプレート剤である n - ブチルアミンを、N H₄⁺ / A l₂ O₃ に基づき、第 2 のテンプレート剤と第 2 のアルミニウム源とのモル比が 2 0 0 : 1 になるように添加し、上記晶析液と十分に混合した。第 2 のアルカリ源である水酸化ナトリウムを用いて p H を 1 0 に調整した後、混合物をステンレス鋼製オートクレーブに移し、1 2 0 °C で 1 0 0 時間、第 2 の水熱結晶化を行った。合成された生成物を水で洗浄し、9 0 °C で 1 5 時間乾燥し、6 0 0 °C で 1 0 時間焼成して、Z S M - 5 モレキュラーシーブ粉末を得た。

【0 0 6 8】

(2) 触媒前駆体の調製

上記 Z S M - 5 モレキュラーシーブ原料粉末 1 0 0 g、4 0 重量 % S i O₂ を含むシリカゾル 2 5 g、および酸化アルミニウム 0 . 0 5 6 g を混合し、混練し、ストリップ状に押し出して成形し、8 0 °C で 1 0 時間乾燥して、触媒前駆体を得た。

10

20

30

40

50

【0069】

(3) 水素型 ZSM-5 モレキュラーシーブの調製

第3のテンプレート剤としてエチルアミンを用い、予めエチルアミン30gおよび蒸留水30gの混合物を反応釜に添加し、上記調製したストリップ触媒前駆体20gを反応釜内の多孔質ステンレス鋼製網上に載置し、密閉後、130℃で100時間、気固相水熱結晶化に供した。回収後、生成物を蒸留水で洗浄し、90℃で15時間乾燥した後、空気雰囲気下、550℃で10時間焼成した。

【0070】

その後、90℃の5重量%硝酸アンモニウム溶液中で3回アンモニウム交換に供し、乾燥後、マッフル炉にて500℃で4時間焼成して、水素型 ZSM-5 モレキュラーシーブを得た。

10

【0071】

(4) 金属成分の含浸

得られた水素型 ZSM-5 モレキュラーシーブ固体を、Pr重量含有量1%の硝酸プラセオジム溶液20gに10時間浸漬し、100℃で10時間乾燥し、550℃で8時間焼成して、触媒を得た。得られた触媒のXRDスペクトルは図2と同様であり、バインダー含有量が0.2%未満のZSM-5 モレキュラーシーブ触媒であることがわかった。

【0072】

物理吸着試験によると、触媒の全細孔容積は0.4 mL/gであり、微孔性細孔容積は全細孔容積の86%を占めた。アルミニウム核磁気共鳴測定によると、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点に位置する骨格アルミニウム量と直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム量との比は2:1であった。触媒のモル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は285であった。

20

【0073】

触媒の評価方法は実施例1と同じであり、反応結果はC4オレフィン転化率77.3%、水素移動指数8.8%、プロピレンおよびエチレンの選択性70.2%であった。触媒は76時間反応したが、活性および選択性に大きな変化はなく、良好な安定性を示した。

【0074】

実施例5

(1) ZSM-5 モレキュラーシーブ原料粉末の調製

第1のテンプレート剤として臭化テトラプロピルアンモニウム、第1のアルミニウム源として硝酸アルミニウム、ケイ素源としてシリカゾル、第1のアルカリ源として水酸化ナトリウムを用い、 NH_4^+ に基づく臭化テトラプロピルアンモニウム、 Al_2O_3 に基づく硝酸アルミニウム、 SiO_2 に基づくシリカゾル、 OH^- に基づく水酸化ナトリウム、および H_2O に基づく水のモル比は、 $\text{NH}_4^+:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{OH}^-:\text{H}_2\text{O}=0.3:0.001:1:0.2:15$ であった。これらを十分に混合し、攪拌した後、オートクレーブに移し、100℃で8時間結晶化させ、次いで後で使用するために冷却した。第2のアルミニウム源である硫酸アルミニウムカリウム十二水和物を、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ に基づき、第1のアルミニウム源および第2のアルミニウム源の合計量に対するケイ素源のモル比が300になるように、第1のアルミニウム源を除いた後に添加した。第2のテンプレート剤であるn-ブチルアミンを、 $\text{NH}_4^+/\text{Al}_2\text{O}_3$ に基づき、第2のテンプレート剤と第2のアルミニウム源とのモル比が200:1になるように添加し、上記の晶析液と十分に混合した。第2のアルカリ源である水酸化ナトリウムを用いてpHを10に調整した後、混合物をステンレス鋼製オートクレーブに移し、120℃で100時間、第2の水熱結晶化を行った。合成された生成物を水で洗浄し、90℃で15時間乾燥し、600℃で10時間焼成して、ZSM-5 モレキュラーシーブ粉末を得た。

30

40

【0075】

(2) 触媒前駆体の調製

上記ZSM-5 モレキュラーシーブ原料粉末100g、40重量% SiO_2 を含むシリカゾル25g、および酸化アルミニウム0.056gを混合し、混練し、ストリップ状に

50

押し出して成形し、80℃で10時間乾燥して、触媒前駆体を得た。

【0076】

(3) 水素型ZSM-5モレキュラーシーブの調製

第3のテンプレート剤としてエチルアミンを用い、予めエチルアミン30gおよび蒸留水30gの混合物をオートクレーブ内に添加し、上記調製したストリップ触媒前駆体20gを反応釜内の多孔質ステンレス鋼製網上に置き、密閉後、130℃で100時間気固相水熱結晶化に供した。回収後、生成物を蒸留水で洗浄し、90℃で15時間乾燥した後、空気雰囲気下、550℃で10時間焼成した。

【0077】

その後、90℃の5重量%硝酸アンモニウム溶液中で3回アンモニウム交換に供し、乾燥後、マッフル炉にて500℃で4時間焼成して、水素型ZSM-5モレキュラーシーブを得た。

【0078】

(4) 金属成分の含浸

得られた水素型ZSM-5モレキュラーシーブ固体を、Mg重量含有量2%の硝酸マグネシウム溶液20gに8時間浸漬し、100℃で10時間乾燥し、550℃で8時間焼成して、触媒を得た。得られた触媒のXRDスペクトルは図2と同様であり、バインダー含有量が0.2%未満のZSM-5モレキュラーシーブ触媒であることがわかった。

【0079】

物理吸着試験によると、触媒の全細孔容積は0.6mL/gであり、微孔性細孔容積は全細孔容積の83%を占めた。アルミニウム核磁気共鳴測定によると、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点に位置する骨格アルミニウム量と直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム量との比は1.8:1であった。触媒のモル比SiO₂/Al₂O₃は282であった。

【0080】

触媒の評価方法は実施例1と同じであり、反応結果はC4オレフィン転化率75.8%、水素移動指数9.3%、プロピレンおよびエチレンの選択性69.5%であった。この触媒は75時間反応したが、活性および選択性に大きな変化はなく、良好な安定性を示した。

【0081】

実施例6

(1) ZSM-5モレキュラーシーブ原料粉末の調製

第1のテンプレート剤として臭化テトラプロピルアンモニウム、第1のアルミニウム源として硫酸アルミニウム、ケイ素源としてシリカゾル、第1のアルカリ源として水酸化ナトリウムを用い、NH₄⁺に基づく臭化テトラプロピルアンモニウム、Al₂O₃に基づく硫酸アルミニウム、SiO₂に基づくシリカゾル、OH⁻に基づく水酸化ナトリウム、およびH₂Oに基づく水のモル比は、NH₄⁺:Al₂O₃:SiO₂:OH⁻:H₂O=0.2:0.005:1:0.4:20であった。これらを十分に混合し、攪拌した後、オートクレーブに移し、150℃で2時間結晶化させ、次いで後で使用するために冷却した。第1のアルミニウム源を除いた後、第2のアルミニウム源である硫酸アルミニウムカリウムを、SiO₂/Al₂O₃に基づき、第1のアルミニウム源および第2のアルミニウム源の合計量に対するケイ素源のモル比が100になるように添加した。第2のテンプレート剤であるn-ブチルアミンを、NH₄⁺/Al₂O₃に基づき、第2のテンプレート剤と第2のアルミニウム源とのモル比が500:1になるように添加し、上記の晶析液と十分に混合した。第2のアルカリ源である水酸化ナトリウムを用いてpHを10に調整した後、混合物をステンレス鋼製オートクレーブに移し、150℃で40時間、第2の水熱結晶化を行った。合成された生成物を水で洗浄し、90℃で15時間乾燥し、600℃で10時間焼成して、ZSM-5モレキュラーシーブ粉末を得た。

【0082】

(2) 触媒前駆体の調製

上記 Z S M - 5 モレキュラーシーブ原料粉末 1 1 5 g、ホワイトカーボンブラック 1 0 g、アルミニウムゾル 0. 8 5 g (2 0 % Al_2O_3 質量分率含有) を水 4 0 g と混合し、混練し、ストリップ状に押し出して成形し、1 2 0 °C で 5 時間乾燥して、触媒前駆体を得た。

【0 0 8 3】

(3) 水素型 Z S M - 5 モレキュラーシーブの調製

第 3 のテンプレート剤としてヘキサンジアミンを用い、予めヘキサンジアミン 6 0 g および蒸留水 3 0 g の混合物を反応釜に添加し、上記で調製したストリップ触媒前駆体 3 0 g を反応釜内の多孔質ステンレス鋼製網上に置き、密閉後、2 0 0 °C で 2 0 時間結晶化させた。回収後、生成物を蒸留水で洗浄し、1 0 0 °C で 1 0 時間乾燥した後、空気雰囲気下、4 5 0 °C で 1 0 時間焼成した。

10

【0 0 8 4】

その後、9 0 °C の 5 % 硫酸アンモニウム溶液中で 6 回アンモニウム交換に供し、乾燥後、マッフル炉にて 6 0 0 °C で 4 時間焼成して、水素型 Z S M - 5 モレキュラーシーブを得た。

【0 0 8 5】

(4) 金属成分の含浸

得られた水素型 Z S M - 5 モレキュラーシーブ固体を C e 重量含有量 0. 2 % の硝酸ネオジム溶液 2 0 g に 3 時間含浸し、1 0 0 °C で 1 0 時間乾燥し、4 5 0 °C で 1 0 時間焼成した。

20

【0 0 8 6】

最後に、上記固体を M g 重量含有量 0. 2 % の硝酸マグネシウム溶液 2 0 g に 1 0 時間含浸し、1 0 0 °C で乾燥し、5 0 0 °C で 1 0 時間焼成して、触媒を得た。得られた触媒の X R D スペクトルは図 2 と同様であり、バインダー含有量が 0. 2 % 未満の Z S M - 5 モレキュラーシーブ触媒であることがわかった。

【0 0 8 7】

物理吸着試験によると、触媒の全細孔容積は 0. 8 m L / g であり、微孔性細孔容積は全細孔容積の 9 0 % を占めていた。アルミニウム核磁気共鳴測定によると、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点に位置する骨格アルミニウム量と直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム量との比は 3 : 1 であった。触媒のモル比 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ は 9 8 であった。

30

【0 0 8 8】

触媒の評価方法は実施例 1 と同じであり、反応結果は、C 4 オレフィン転化率 7 6. 3 %、水素移動指数 5. 3 %、プロピレンおよびエチレンの選択性 8 4. 5 % であった。この触媒は 7 7 時間反応したが、活性および選択性に大きな変化はなく、良好な安定性を示した。

【0 0 8 9】

実施例 7

(1) Z S M - 5 モレキュラーシーブ粉末の調製

第 1 のテンプレート剤として塩化テトラエチルアンモニウム、第 1 のアルミニウム源としてリン酸アルミニウム、ケイ素源として水ガラス、第 1 のアルカリ源として水酸化ナトリウムを用い、 NH_4^+ に基づく塩化テトラエチルアンモニウム、 Al_2O_3 に基づくリン酸アルミニウム、 SiO_2 に基づく水ガラス、 OH^- に基づく水酸化ナトリウム、および H_2O に基づく水のモル比は、 $\text{NH}_4^+ : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{OH}^- : \text{H}_2\text{O} = 0. 2 : 0. 0 0 1 : 1 : 0. 4 : 2 0$ であった。これらを十分に混合し、攪拌した後、オートクレーブに移し、8 0 °C で 1 0 時間結晶化させ、次いで後で使用するために冷却した。第 2 のアルミニウム源であるメタアルミン酸ナトリウムを、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ に基づき、第 1 のアルミニウム源および第 2 のアルミニウム源の合計量に対するケイ素源のモル比が 1 0 0 になるように、第 1 のアルミニウム源を除いた後に添加した。第 2 のテンプレート剤であるヘキサンジアミンを、 $\text{NH}_4^+ / \text{Al}_2\text{O}_3$ に基づき、第 2 のテンプレート

40

50

剤と第2のアルミニウム源とのモル比が200:1になるように添加し、上記晶析液と十分に混合した。第2のアルカリ源である水酸化ナトリウムを用いてpHを10に調整した後、混合物をステンレス鋼製オートクレーブに移し、120℃で100時間、第2の水熱結晶化を行った。合成された生成物を水で洗浄し、100℃で10時間乾燥し、650℃で8時間焼成して、ZSM-5モレキュラーシーブ原料粉末を得た。

【0090】

(2) 触媒前駆体の調製

上記ZSM-5モレキュラーシーブ原料粉末112g、ホワイトカーボンプラック40g、アルミニウムゾル3.4g(20%Al₂O₃質量分率含有)を水60gと混合し、混練し、ストリップ状に押し出して成形し、80℃で10時間乾燥して、触媒前駆体を得た。

10

【0091】

(3) 水素型ZSM-5モレキュラーシーブの調製

第3のテンプレート剤としてトリエチルアミンを用い、予めトリエチルアミン50gおよび蒸留水50gの混合物を反応釜に添加し、上記で調製したストリップ触媒前駆体50gを反応釜内の多孔質ステンレス鋼製網上に置き、密閉後、130℃で100時間結晶化させた。回収後、生成物を蒸留水で洗浄し、80℃で20時間乾燥した後、空気雰囲気下、500℃で8時間焼成した。

【0092】

その後、80℃の10%塩化アンモニウム溶液中で4回アンモニウム交換に供し、乾燥後、マッフル炉にて500℃で8時間焼成して、水素型ZSM-5モレキュラーシーブを得た。

20

【0093】

(4) 金属成分の含浸

得られた水素型ZSM-5モレキュラーシーブ固体を、La重量含有量5%の硝酸ランタン溶液20gに10時間含浸し、100℃で12時間乾燥し、500℃で10時間焼成した。

【0094】

最後に、上記固体をBa重量含有量0.5%の硝酸バリウム溶液20gに10時間含浸し、100℃で乾燥し、500℃で10時間焼成して、触媒を得た。得られた触媒のXRDスペクトルは図2と同様であり、バインダー含有量が0.2%未満のZSM-5モレキュラーシーブ触媒であることがわかった。

30

【0095】

物理吸着試験によると、触媒の全細孔容積は0.1mL/gであり、微孔性細孔容積は全細孔容積の70%を占めていた。アルミニウム核磁気共鳴測定によると、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点に位置する骨格アルミニウム量と直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム量との比は2:1であった。触媒のSiO₂/Al₂O₃モル比は96であった。

【0096】

触媒の評価方法は実施例1と同様であり、反応結果は、C4オレフィン転化率71%、水素移動指数5.6%、プロピレンおよびエチレンの選択性80.3%であった。この触媒は78時間反応したが、活性および選択性に大きな変化はなく、良好な安定性を示した。

40

【0097】

実施例8

(1) ZSM-5モレキュラーシーブ原料粉末の調製

第1のテンプレート剤としてアンモニア水、第1のアルミニウム源として硝酸アルミニウム、ケイ素源としてオルトケイ酸テトラエチル、第1のアルカリ源として水酸化ナトリウムを用い、NH₄⁺に基づくアンモニア水、Al₂O₃に基づく硝酸アルミニウム、SiO₂に基づくオルトケイ酸テトラエチル、OH⁻に基づく水酸化ナトリウム、およびH

50

SiO_2 に基づく水のモル比は、 $\text{NH}_4^+ : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{OH}^- : \text{H}_2\text{O} = 0.3 : 0.008 : 1 : 0.2 : 20$ であった。これらを十分に混合し、攪拌した後、オートクレーブに移し、 80°C で10時間結晶化させ、次いで後で使用するために冷却した。第2のアルミニウム源である硫酸アルミニウムカリウムを、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ に基づき、第1のアルミニウム源および第2のアルミニウム源の合計量に対するケイ素源のモル比が500になるように、第1のアルミニウム源を除いた後に添加した。第2のテンプレート剤であるピリジンを、 $\text{NH}_4^+ / \text{Al}_2\text{O}_3$ に基づき、第2のテンプレート剤と第2のアルミニウム源とのモル比が400:1になるように添加し、上記晶析液と十分に混合した。第2のアルカリ源である水酸化ナトリウムを用いてpHを8に調整した後、混合物をステンレス鋼製オートクレーブに移し、 180°C で20時間、第2の水熱結晶化を行った。合成された生成物を水で洗浄し、 90°C で15時間乾燥し、 600°C で10時間焼成して、ZSM-5モレキュラーシーブ原料粉末を得た。

10

【0098】

(2) 触媒前駆体の調製

上記ZSM-5モレキュラーシーブ原料粉末150g、ホワイトカーボンブラック100g、およびアルミニウムゾル(20% Al_2O_3 質量分率含有) 1.7gを水50gと混合し、混練し、ストリップ状に押し出して成形し、 120°C で5時間乾燥して、触媒前駆体を得た。

【0099】

(3) 水素型ZSM-5モレキュラーシーブの調製

第3のテンプレート剤としてヘキサンジアミンを用い、予めヘキサンジアミン50gおよび蒸留水30gの混合物を反応釜に添加し、上記で調製したストリップ触媒前駆体20gを反応釜内の多孔質ステンレス鋼製網上に置き、密閉後、 150°C で80時間結晶化させた。回収後、生成物を蒸留水で洗浄し、 100°C で10時間乾燥した後、空気雰囲気下、 600°C で5時間焼成した。

20

【0100】

これを 80°C の10%硝酸アンモニウム溶液中で3回アンモニウム交換に供し、乾燥後、マッフル炉にて 550°C で4時間焼成して、水素型ZSM-5モレキュラーシーブを得た。

【0101】

(4) 金属成分の含浸

得られた水素型ZSM-5モレキュラーシーブ固体を、Pr重量含有量1%の硝酸プラセオジム溶液20gに5時間浸漬し、 60°C で20時間乾燥し、 600°C で8時間焼成した。

30

【0102】

最後に、上記固体をSr重量含有量0.3%の硝酸ストロンチウム溶液20gに10時間含浸し、 100°C で乾燥し、 500°C で10時間焼成して、触媒を得た。得られた触媒のXRDスペクトルは図2と同様であり、バインダー含有量が0.2%未満のZSM-5モレキュラーシーブ触媒であることがわかった。

【0103】

物理吸着試験によると、触媒の全細孔容積は 0.6 mL/g であり、微孔性細孔容積は全細孔容積の83%を占めた。アルミニウム核磁気共鳴測定によると、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点に位置する骨格アルミニウム量と直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム量との比は1.8:1であった。触媒のモル比 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ は488であった。

40

【0104】

触媒の評価方法は実施例1と同じであり、反応結果は、C4オレフィン転化率76.5%、水素移動指数5.1%、プロピレンおよびエチレンの選択性83.9%であった。この触媒は80時間反応したが、活性および選択性に大きな変化はなく、良好な安定性を示した。

50

【0105】

実施例 9

実施例 8 の触媒を用い、かつ、窒素希釈ペンテン（窒素とペンテンとの体積比 1 : 1）を原料として用い、オレフィン接触分解によるプロピレンおよびエチレンの製造のために調製された触媒の反応活性を評価した。評価に用いたプロセス条件は、触媒担持量 5 g、反応温度 580℃、反応圧力 0.3 MPa、重量空間速度 40 時間⁻¹であった。反応結果は、C5 オレフィン転化率 80%、水素移動指数 5.3%、プロピレンおよびエチレンの選択性 82.8%であった。前記触媒は 78 時間反応したが、活性および選択性に大きな変化はなく、良好な安定性を示した。

【0106】

実施例 10

実施例 8 の触媒を用い、かつ、窒素希釈ヘキセン（窒素とヘキセンとの体積比 1 : 1）を原料として用い、オレフィン接触分解によるプロピレンおよびエチレンの製造のための調製された触媒の反応活性を評価した。評価に用いたプロセス条件は、触媒担持量 5 g、反応温度 420℃、反応圧力 0.01 MPa、重量空間速度 2 時間⁻¹であった。反応結果は、C6 オレフィン転化率 72%、水素移動指数 6.8%、プロピレンおよびエチレンの選択性 80.3%であった。この触媒は 76 時間反応したが、活性および選択性に大きな変化はなく、良好な安定性を示した。

【0107】

比較例 1

(1) ZSM-5 モレキュラーシーブ原料粉末の調製

テンプレート剤として臭化テトラプロピルアンモニウム、アルミニウム源として硝酸アルミニウム、ケイ素源としてシリカゾル、アルカリ源として水酸化ナトリウムを用い、 NH_4^+ に基づく臭化テトラプロピルアンモニウム、 Al_2O_3 に基づく硝酸アルミニウム、 SiO_2 に基づくシリカゾル、 OH^- に基づく水酸化ナトリウム、および H_2O に基づく水のモル比は、 $\text{NH}_4^+ : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{OH}^- : \text{H}_2\text{O} = 0.3 : 0.001 : 1 : 0.2 : 15$ であった。これらを十分に混合し、攪拌した後、オートクレーブに移し、100℃で 8 時間結晶化させた。合成された生成物を水で洗浄し、90℃で 15 時間乾燥し、600℃で 10 時間焼成して、ZSM-5 モレキュラーシーブ粉末を得た。

【0108】

(2) 触媒前駆体の調製

上記 ZSM-5 モレキュラーシーブ原料粉末 100 g、40 重量% SiO_2 を含むシリカゾル 25 g、および酸化アルミニウム 0.056 g を混合し、混練し、ストリップ状に押し出して成形し、80℃で 10 時間乾燥して、触媒前駆体を得た。

【0109】

(3) 水素型 ZSM-5 モレキュラーシーブの調製

第 3 のテンプレート剤としてエチルアミンを用い、予めエチルアミン 30 g および蒸留水 30 g の混合物を反応釜に添加し、上記調製したストリップ触媒前駆体 20 g を反応釜内の多孔質ステンレス鋼製網上に載置し、密閉後、130℃で 100 時間気固相水熱結晶化に供した。回収後、生成物を蒸留水で洗浄し、90℃で 15 時間乾燥した後、空気雰囲気下、550℃で 10 時間焼成した。

【0110】

その後、90℃の 5 重量%硝酸アンモニウム溶液中で 3 回アンモニウム交換に供し、乾燥後、マッフル炉にて 500℃で 4 時間焼成して、水素型 ZSM-5 モレキュラーシーブを得た。

【0111】

(4) 金属成分の含浸

得られた水素型 ZSM-5 モレキュラーシーブ固体を、Pr 重量含有量 1% の硝酸プラセオジム溶液 20 g に 10 時間含浸し、100℃で 10 時間乾燥し、550℃で 8 時間焼成した。

10

20

30

40

50

【0112】

最後に、上記の固体を、Mg重量含有量2%の硝酸マグネシウム溶液20gに8時間含浸し、100℃で10時間乾燥し、550℃で8時間焼成して、触媒を得た。

【0113】

物理吸着試験によると、触媒の全細孔容積は0.6mL/gであり、微孔性細孔容積は全細孔容積の68%を占めた。アルミニウム核磁気共鳴測定によると、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点に位置する骨格アルミニウム量と直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム量との比は1:1であった。XRDスペクトルは図2と同様であり、触媒中のバインダー含有量は0.2%未満であった。

【0114】

触媒評価方法は実施例1と同じであり、反応結果は、C4オレフィン転化率76%、水素移動指数9.2%、プロピレンおよびエチレンの選択性69.3%であり、触媒反応の65時間後、触媒活性および選択性が低下し始めた。

【0115】

比較例2

(1) ZSM-5モレキュラーシーブ原料粉末の調製

第1のテンプレート剤として臭化テトラプロピルアンモニウム、第1のアルミニウム源として硝酸アルミニウム、ケイ素源としてシリカゾル、第1のアルカリ源として水酸化ナトリウムを用い、 NH_4^+ に基づく臭化テトラプロピルアンモニウム、 Al_2O_3 に基づく硝酸アルミニウム、 SiO_2 に基づくシリカゾル、 OH^- に基づく水酸化ナトリウム、および H_2O に基づく水のモル比は、 $\text{NH}_4^+ : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{OH}^- : \text{H}_2\text{O} = 0.3 : 0.001 : 1 : 0.2 : 15$ であった。これらを十分に混合し、攪拌した後、オートクレーブに移し、100℃で8時間結晶化させ、次いで後で使用するために冷却した。第2のアルミニウム源である硝酸アルミニウムは、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ に基づき、第1のアルミニウム源および第2のアルミニウム源の合計量に対するケイ素源のモル比が300になるように、第1のアルミニウム源を除いた後に添加した。第2のテンプレート剤であるn-ブチルアミンを、 $\text{NH}_4^+ / \text{Al}_2\text{O}_3$ に基づき、第2のテンプレート剤とアルミニウム源とのモル比が200:1になるように添加し、上記の晶析液と十分に混合した。第2のアルカリ源である水酸化ナトリウムを用いてpHを10に調整した後、混合物をステンレス鋼製オートクレーブに移し、120℃で100時間、第2の水熱結晶化を行った。合成された生成物を水で洗浄し、90℃で15時間乾燥し、600℃で10時間焼成して、ZSM-5モレキュラーシーブ原料粉末を得た。

【0116】

(2) 触媒前駆体の調製

上記ZSM-5モレキュラーシーブ原料粉末50g、40重量% SiO_2 を含むシリカゾル25g、および酸化アルミニウム0.056gを混合し、混練し、ストリップ状に押し出して成形し、80℃で10時間乾燥して、触媒前駆体を得た。

【0117】

(3) 水素型ZSM-5モレキュラーシーブの調製

第3のテンプレート剤としてエチルアミンを用い、予めエチルアミン30gおよび蒸留水30gの混合物を反応釜に添加し、上記調製したストリップ触媒前駆体20gを反応釜内の多孔質ステンレス鋼製網上に載置し、密閉後、130℃で100時間気固相水熱結晶化に供した。回収後、生成物を蒸留水で洗浄し、90℃で15時間乾燥した後、空気雰囲気下、550℃で10時間焼成した。

【0118】

その後、90℃の5重量%硝酸アンモニウム溶液中で3回アンモニウム交換に供し、乾燥後、マッフル炉にて500℃で4時間焼成して、水素型ZSM-5モレキュラーシーブを得た。

【0119】

(4) 金属成分の含浸

得られた水素型 ZSM-5 モレキュラーシーブ固体を、Pr 重量含有量 1 % の硝酸プラセオジム溶液 20 g に 10 時間含浸し、100 °C で 10 時間乾燥し、550 °C で 8 時間焼成した。

【0120】

最後に、上記の固体を、Mg 重量含有量 2 % の硝酸マグネシウム溶液 20 g に 8 時間含浸し、100 °C で 10 時間乾燥し、550 °C で 8 時間焼成して、触媒を得た。

【0121】

物理吸着試験によると、触媒の全細孔容積は 0.8 mL / g であり、微孔性細孔容積は全細孔容積の 77 % を占めた。アルミニウム核磁気共鳴測定によると、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点に位置する骨格アルミニウム量と直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム量との比は 0.8 : 1 であった。触媒の SiO₂ / Al₂O₃ モル比は 280 であった。XRD スペクトルは図 2 と同様で、触媒中のバインダー含有量は 0.2 % 未満であった。

10

【0122】

触媒の評価方法は実施例 1 と同じであり、反応結果は、C4 オレフィン転化率 72 %、水素移動指数 7.3 %、プロピレンおよびエチレンの選択性 75.5 % であり、触媒反応の 70 時間後、触媒活性および選択性が低下し始めた。

【0123】

比較例 3

(1) ZSM-5 モレキュラーシーブ原料粉末の調製

第 1 のテンプレート剤として臭化テトラプロピルアンモニウム、第 1 のアルミニウム源として硝酸アルミニウム、ケイ素源としてシリカゾル、第 1 のアルカリ源として水酸化ナトリウムを用い、NH₄⁺ に基づく臭化テトラプロピルアンモニウム、Al₂O₃ に基づく硝酸アルミニウム、SiO₂ に基づくシリカゾル、OH⁻ に基づく水酸化ナトリウム、および H₂O に基づく水のモル比は、NH₄⁺ : Al₂O₃ : SiO₂ : OH⁻ : H₂O = 0.3 : 0.001 : 1 : 0.2 : 15 であった。これらを十分に混合し、攪拌した後、オートクレーブに移し、100 °C で 8 時間結晶化させ、次いで後で使用するために冷却した。第 2 のアルミニウム源である硫酸アルミニウムカリウム十二水和物を、SiO₂ / Al₂O₃ に基づき、第 1 のアルミニウム源および第 2 のアルミニウム源の合計量に対するケイ素源のモル比が 300 になるように、第 1 のアルミニウム源を除いた後に添加した。臭化テトラプロピルアンモニウムのテンプレート剤を、NH₄⁺ / Al₂O₃ に基づき、テンプレート剤と第 2 のアルミニウム源とのモル比が 200 : 1 になるように添加し、上記晶析液と十分に混合した。第 2 のアルカリ源である水酸化ナトリウムを用いて pH を 10 に調整した後、混合物をステンレス鋼製オートクレーブに移し、120 °C で 100 時間、第 2 の水熱結晶化を行った。合成された生成物を水で洗浄し、90 °C で 15 時間乾燥し、600 °C で 10 時間焼成して、ZSM-5 モレキュラーシーブ原料粉末を得た。

20

30

【0124】

(2) 触媒前駆体の調製

上記 ZSM-5 モレキュラーシーブ原料粉末 100 g、40 重量 % SiO₂ を含むシリカゾル 25 g、および酸化アルミニウム 0.056 g を混合し、混練し、ストリップ状に押し出して成形し、80 °C で 10 時間乾燥して、触媒前駆体を得た。

40

【0125】

(3) 水素型 ZSM-5 モレキュラーシーブの調製

第 3 のテンプレート剤としてエチルアミンを用い、予めエチルアミン 30 g および蒸留水 30 g の混合物を反応釜に添加し、上記調製したストリップ触媒前駆体 20 g を反応釜内の多孔質ステンレス鋼製網上に載置し、密閉後、130 °C で 100 時間気固相水熱結晶化に供した。回収後、生成物を蒸留水で洗浄し、90 °C で 15 時間乾燥した後、空気雰囲気下、550 °C で 10 時間焼成した。

【0126】

その後、90 °C の 5 重量 % 硝酸アンモニウム溶液中で 3 回アンモニウム交換に供し、乾

50

燥後、マッフル炉にて500℃で4時間焼成して、水素型ZSM-5モレキュラーシーブを得た。

【0127】

(4) 金属成分の含浸

得られた水素型ZSM-5モレキュラーシーブ固体を、Pr重量含有量1%の硝酸プラセオジム溶液20gに10時間含浸し、100℃で10時間乾燥し、550℃で8時間焼成した。

【0128】

最後に、上記の固体を、Mg重量含有量2%の硝酸マグネシウム溶液20gに8時間含浸し、100℃で10時間乾燥し、550℃で8時間焼成して、触媒を得た。得られた触媒のXRDスペクトルは図2と同様であり、ZSM-5モレキュラーシーブ触媒であることがわかった。

【0129】

物理吸着試験によると、触媒の全細孔容積は0.28mL/gであり、微孔性細孔容積は全細孔容積の73%を占めた。アルミニウム核磁気共鳴測定によると、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点に位置する骨格アルミニウム量と直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム量との比は1.2:1であった。触媒のモル比SiO₂/Al₂O₃は285であった。XRDは図2と同様であり、触媒中のバインダー含有量は0.2%未満であった。

【0130】

触媒の評価方法は実施例1と同じであり、反応結果は、C4オレフィン転化率69.8%、水素移動指数7.2%、プロピレンおよびエチレンの選択性71.8%であり、触媒反応の72時間後、触媒活性および選択性が低下し始めた。

【0131】

比較例4

(1) ZSM-5モレキュラーシーブ原料粉末の調製

第1のテンプレート剤として臭化テトラプロピルアンモニウム、第1のアルミニウム源として硝酸アルミニウム、ケイ素源としてシリカゾル、第1のアルカリ源として水酸化ナトリウムを用い、NH₄⁺に基づく臭化テトラプロピルアンモニウム、Al₂O₃に基づく硝酸アルミニウム、SiO₂に基づくシリカゾル、OH⁻に基づく水酸化ナトリウム、およびH₂Oに基づく水のモル比は、NH₄⁺:Al₂O₃:SiO₂:OH⁻:H₂O=0.3:0.01:10:2:15であった。これらを十分に混合し、攪拌した後、オートクレーブに移し、100℃で8時間結晶化させ、次いで後で使用するために冷却した。第2のアルミニウム源である硫酸アルミニウムカリウム十二水和物を、SiO₂/Al₂O₃に基づき、第1のアルミニウム源および第2のアルミニウム源の合計量に対するケイ素源のモル比が50になるように、第1のアルミニウム源を除いた後に添加した。第2のテンプレート剤であるn-ブチルアミンを、NH₄⁺/Al₂O₃に基づき、第2のテンプレート剤と第2のアルミニウム源とのモル比が200:1になるように添加し、上記の晶析液と十分に混合した。第2のアルカリ源である水酸化ナトリウムを用いてpHを10に調整した後、混合物をステンレス鋼製オートクレーブに移し、120℃で100時間、第2の水熱結晶化を行った。合成された生成物を水で洗浄し、90℃で15時間乾燥し、600℃で10時間焼成して、ZSM-5モレキュラーシーブ原料粉末を得た。

【0132】

(2) 触媒前駆体の調製

上記ZSM-5モレキュラーシーブ原料粉末100g、40重量%SiO₂を含むシリカゾル25g、および酸化アルミニウム0.056gを混合し、混練し、ストリップ状に押し出して成形し、80℃で10時間乾燥して、触媒前駆体を得た。

【0133】

(3) 水素型ZSM-5モレキュラーシーブの調製

第3のテンプレート剤としてエチルアミンを用い、予めエチルアミン30gおよび蒸留

10

20

30

40

50

水 30 g の混合物を反応釜に添加し、上記調製したストリップ触媒前駆体 20 g を反応釜内の多孔質ステンレス鋼製網上に載置し、密閉後、130℃で100時間気固相水熱結晶化に供した。回収後、生成物を蒸留水で洗浄し、90℃で15時間乾燥した後、空気雰囲気下、550℃で10時間焼成した。

【0134】

その後、90℃の5重量%硝酸アンモニウム溶液中で3回アンモニウム交換に供し、乾燥後、マッフル炉にて500℃で4時間焼成して、水素型ZSM-5モレキュラーシーブを得た。

【0135】

(4) 金属成分の含浸

得られた水素型ZSM-5モレキュラーシーブ固体を、Pr重量含有量1%の硝酸プラセオジム溶液20gに10時間含浸し、100℃で10時間乾燥し、550℃で8時間焼成した。

【0136】

最後に、上記の固体を、Mg重量含有量2%の硝酸マグネシウム溶液20gに8時間含浸し、100℃で10時間乾燥し、550℃で8時間焼成して、触媒を得た。得られた触媒のXRDスペクトルは図2と同様であり、ZSM-5モレキュラーシーブ触媒であることがわかった。

【0137】

物理吸着試験によると、触媒の全細孔容積は0.3 mL/gであり、微孔性細孔容積は全細孔容積の80%を占めた。アルミニウム核磁気共鳴測定によると、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点に位置する骨格アルミニウム量と直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム量との比は1.8:1であった。触媒中のSiO₂/Al₂O₃のモル比は47であった。XRDは図2と同様で、触媒中のバインダー含有量は0.2%未満であった。

【0138】

触媒の評価方法は実施例1と同じであり、反応結果は、C4オレフィン転化率68.6%、水素移動指数12.3%、プロピレンおよびエチレンの選択性62.5%であった。触媒反応の72時間後、触媒活性および選択性が低下し始めた。

【0139】

比較例5

(1) ZSM-5モレキュラーシーブ原料粉末の調製

第1のテンプレート剤として臭化テトラプロピルアンモニウム、第1のアルミニウム源として硝酸アルミニウム、ケイ素源としてシリカゾル、第1のアルカリ源として水酸化ナトリウムを用い、NH₄⁺に基づく臭化テトラプロピルアンモニウム、Al₂O₃に基づく硝酸アルミニウム、SiO₂に基づくシリカゾル、OH⁻に基づく水酸化ナトリウム、およびH₂Oに基づく水のモル比は、NH₄⁺:Al₂O₃:SiO₂:OH⁻:H₂O=0.3:0.001:1:0.2:15であった。これらを十分に混合し、攪拌した後、オートクレーブに移し、100℃で8時間結晶化させ、次いで後で使用するために冷却した。第2のアルミニウム源である硫酸アルミニウムカリウム十二水和物を、SiO₂/Al₂O₃に基づき、第1のアルミニウム源および第2のアルミニウム源の合計量に対するケイ素源のモル比が300になるように、第1のアルミニウム源を除いた後に添加した。第2のテンプレート剤であるn-ブチルアミンを、NH₄⁺/Al₂O₃に基づき、第2のテンプレート剤と第2のアルミニウム源とのモル比が200:1になるように添加し、上記の晶析液と十分に混合した。第2のアルカリ源である水酸化ナトリウムを用いてpHを10に調整した後、混合物をステンレス鋼製オートクレーブに移し、120℃で100時間、第2の水熱結晶化を行った。合成された生成物を水で洗浄し、90℃で15時間乾燥し、600℃で10時間焼成して、ZSM-5モレキュラーシーブ原料粉末を得た。

【0140】

(2) 触媒前駆体の調製

上記 Z S M - 5 モレキュラーシーブ原料粉末 1 0 0 g、4 0 重量 % S i O₂ を含むシリカゾル 2 5 g、および酸化アルミニウム 0 . 0 5 6 g を混合し、混練し、ストリップ状に押し出して成形し、8 0 °C で 1 0 時間乾燥して、触媒前駆体を得た。

【0 1 4 1】

(3) 水素型 Z S M - 5 モレキュラーシーブの調製

上記で調製したストリップ触媒前駆体 2 0 g を、空気雰囲気下、5 5 0 °C で 1 0 時間焼成した。

【0 1 4 2】

その後、9 0 °C の 5 重量 % 硝酸アンモニウム溶液中で 3 回アンモニウム交換に供し、乾燥後、マッフル炉にて 5 0 0 °C で 4 時間焼成して、水素型 Z S M - 5 モレキュラーシーブを得た。

10

【0 1 4 3】

(4) 金属成分の含浸

得られた水素型 Z S M - 5 モレキュラーシーブ固体を、P r 重量含有量 1 % の硝酸プラセオジウム溶液 2 0 g に 1 0 時間含浸し、1 0 0 °C で 1 0 時間乾燥し、5 5 0 °C で 8 時間焼成した。

【0 1 4 4】

最後に、上記固体を M g 重量含有量 2 % の硝酸マグネシウム溶液 2 0 g に 8 時間含浸し、1 0 0 °C で 1 0 時間乾燥し、5 5 0 °C で 8 時間焼成して、触媒を得た。図 4 に比較例 5 で得られた触媒の X R D スペクトルを示すが、触媒はバインダー含有量 1 0 % の Z S M - 5 モレキュラーシーブ触媒であることがわかった。

20

【0 1 4 5】

物理吸着試験によれば、触媒の全細孔容積は 0 . 1 m L / g であり、微孔性細孔容積は全細孔容積の 6 8 % を占めた。アルミニウム核磁気共鳴測定によると、図 3 に示すように、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点に位置する骨格アルミニウム量と直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム量との比は 0 . 8 : 1 であった。触媒のモル比 S i O₂ / A l₂ O₃ は 2 8 2 であった。

【0 1 4 6】

触媒の評価方法は実施例 1 と同じであり、反応結果は、C 4 転化率 6 5 %、水素移動指数 1 5 . 8 %、プロピレンおよびエチレンの選択性 5 8 . 5 % であった。

30

【0 1 4 7】

比較例 6

(1) Z S M - 5 モレキュラーシーブ原料粉末の調製

テンプレート剤として臭化テトラプロピルアンモニウム、アルミニウム源として硝酸アルミニウム、ケイ素源としてシリカゾル、アルカリ源として水酸化ナトリウムを用い、N H₄⁺ に基づく臭化テトラプロピルアンモニウム、A l₂ O₃ に基づく硝酸アルミニウム、S i O₂ に基づくシリカゾル、O H⁻ に基づく水酸化ナトリウム、および H₂ O に基づく水のモル比は、N H₄⁺ : A l₂ O₃ : S i O₂ : O H⁻ : H₂ O = 0 . 3 : 0 . 0 0 1 : 1 : 0 . 2 : 1 5 であった。これらを十分に混合し、攪拌した後、オートクレーブに移し、1 0 0 °C で 8 時間結晶化させた。合成された生成物を水で洗浄し、9 0 °C で 1 5 時間乾燥し、6 0 0 °C で 1 0 時間焼成して、Z S M - 5 モレキュラーシーブ原料粉末を得た。

40

【0 1 4 8】

(2) 触媒前駆体の調製

上記 Z S M - 5 モレキュラーシーブ原料粉末 1 0 0 g、4 0 重量 % S i O₂ を含むシリカゾル 2 5 g、および酸化アルミニウム 0 . 0 5 6 g を混合し、混練し、ストリップ状に押し出して成形し、8 0 °C で 1 0 時間乾燥して、触媒前駆体を得た。

【0 1 4 9】

(3) 水素型 Z S M - 5 モレキュラーシーブの調製

上記で調製したストリップ触媒前駆体 2 0 g を、空気雰囲気下、5 5 0 °C で 1 0 時間焼

50

成した。

【0150】

その後、90℃の5重量%硝酸アンモニウム溶液中で3回アンモニウム交換に供し、乾燥後、マッフル炉にて500℃で4時間焼成して、水素型ZSM-5モレキュラーシーブを得た。

【0151】

(4) 金属成分の含浸

得られた水素型ZSM-5モレキュラーシーブ固体を、Pr重量含有量1%の硝酸プラセオジム溶液20gに10時間含浸し、100℃で10時間乾燥し、550℃で8時間焼成した。

【0152】

最後に、上記固体を、Mg重量含有量2%の硝酸マグネシウム溶液20gに8時間含浸し、100℃で10時間乾燥し、550℃で8時間焼成して、触媒を得た。得られた触媒のXRDスペクトルは図4と同様であり、バインダー含有量10%のZSM-5モレキュラーシーブ触媒であることがわかった。

【0153】

物理吸着試験によると、触媒の全細孔容積は0.13mL/gであり、微孔性細孔容積は全細孔容積の62%を占めた。アルミニウム核磁気共鳴測定によると、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点に位置する骨格アルミニウム量と直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム量との比は0.7:1であった。触媒のSiO₂/Al₂O₃モル比は280であった。

【0154】

触媒の評価方法は実施例1と同じであり、反応結果は、C4転化率62.5%、水素移動指数16.9%、プロピレンおよびエチレンの選択性53.5%であった。

【0155】

図1および図3から分かるように、本発明のZSM-5モレキュラーシーブ触媒は、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点に位置する骨格アルミニウム量と直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム量との比が、従来の触媒よりも著しく高い。

【0156】

図2および図4からわかるように、本発明の実施例1で得られた触媒の結晶化度は、比較例5で得られた触媒の結晶化度よりも著しく高く、比較例5で得られたZSM-5モレキュラーシーブ触媒は、バインダー成分を多量に含有している。

【0157】

本発明の具体的な実施形態を上記のように詳細に説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明の技術的思想の範囲内において、本発明の技術的解決手段に対して、他の任意の適切な方法による様々な技術的特徴の組み合わせを含む、単純な変形を加えることができる。これらの単純な変形および組み合わせも、本発明に開示された内容として考慮されるべきであり、これらは全て本発明の保護範囲に属する。

【図面の簡単な説明】

【0158】

【図1】図1は、実施例1で得られた触媒の骨格アルミニウム²⁷Al核磁気共鳴スペクトルである。図1において、線1は、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点での骨格アルミニウム種を表し、線2は、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム種を表し、線3は、ピーク分離前の元の曲線を表す。

【図2】図2は、実施例1で得られた触媒のXRDスペクトルである。

【図3】図3は、比較例5で得られた触媒の骨格アルミニウム²⁷Al核磁気共鳴スペクトルである。図3において、線1は、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の交点での骨格アルミニウム種を表し、線2は、直線状細孔流路および正弦曲線状細孔流路の内部にある骨格アルミニウム種を表し、線3は、ピーク分離前の元の曲線を表す。

10

20

30

40

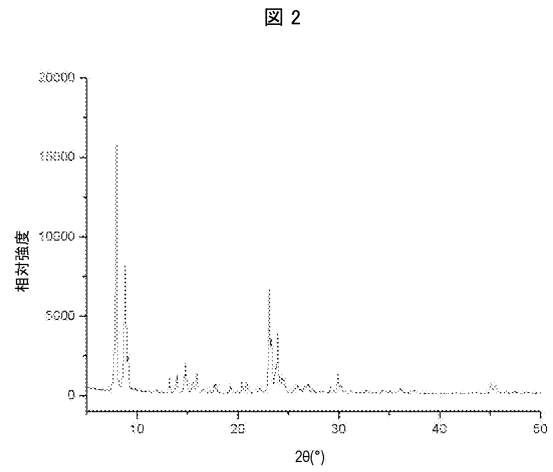
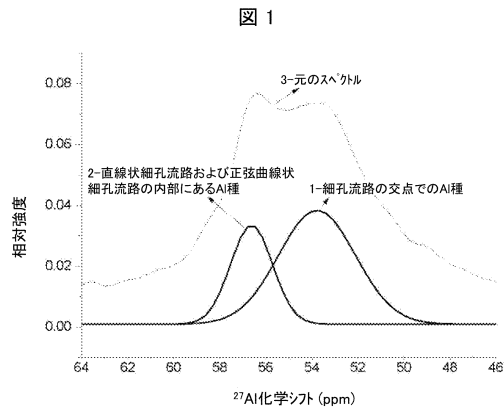
50

【図4】 図4は、比較例5で得られた触媒のXRDスペクトルを示す。

【図面】

【図1】

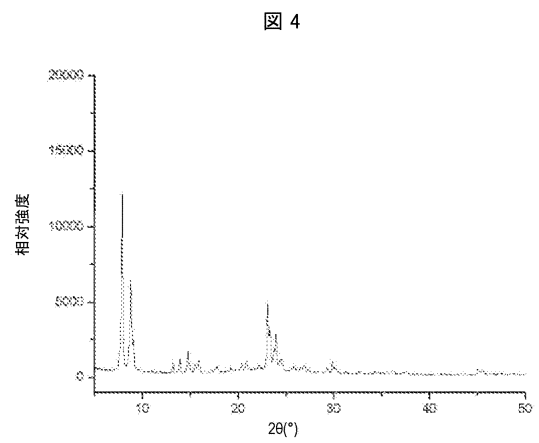
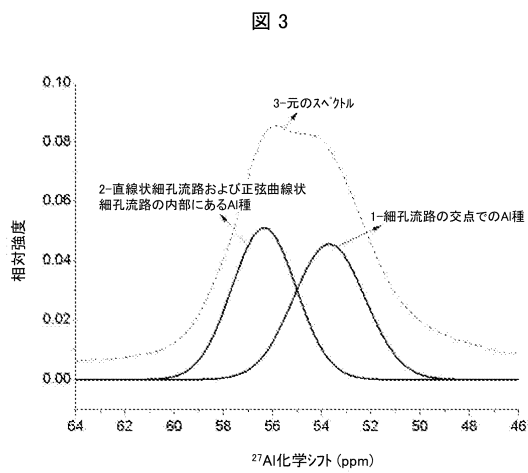
【図2】



10

【図3】

【図4】



20

30

40

50

【 国际调查报告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2022/125833
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01F 29/40(2006.01)i; C07C 4/06(2006.01)i; C07C 11/06(2006.01)i; C07C 11/04(2006.01)i 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) B01J; C07C 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 practicable, search terms used) CNABS; CNTXT; WPABSC; WPABS; ENTXT; CJFD; DWPI; ENTXTC; VEN; CNKI; Elsevier; 中国石油化工股份有限公司, 上海石油化工研究院, 滕加伟, 任丽萍, 赵国良, 史静, 谢在库, 骨架铝, 直孔道, 正弦孔道, 铝核磁, 微孔, 稀土, 碱土, 水热晶化, 裂解, 丙烯, 乙烯, ZSM-5, HZSM-5, Framework Al, Intersection, Straight channel?, Sinusoidal channel?, Al MAS, Microporous, Rare earth?, Mg, Ca, Hydrothermal, Crystallization, Crack+, Propylene, Ethylene		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Jianwen Li et al. "Conversion of methanol to propylene over hierarchical HZSM-5: the effect of Al spatial distribution" <i>Chemical Communications</i> , Vol. 54, No. 47, 19 May 2018 (2018-05-19), ISSN: 1359-7345, article, page 6033, Table 1, and page 6034, Table 2, and additional information experimental section	1-7, 14-15
X	ZHANG Li-wei et al. "Effect of framework Al siting on catalytic performance in methanol to aromatics over ZSM-5 zeolites" <i>Journal of Fuel Chemistry and Technology</i> , Vol. 47, No. 12, 27 December 2019 (2019-12-27), ISSN: 1872-5813, article, page 1469, section 1, page 1470, Table 1, and page 1472, Table 2	1-7, 14-15
Y	CN 104226360 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 24 December 2014 (2014-12-24) description, embodiments 7 and 8	1-15
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 December 2022		Date of mailing of the international search report 11 January 2023
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/125833

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 112387303 A (CHN ENERGY INVESTMENT GROUP CO., LTD. et al.) 23 February 2021 (2021-02-23) description, paragraphs 10-84	1-15
Y	CN 104107709 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 22 October 2014 (2014-10-22) description, paragraphs 4-18	1-15
A	CN 103071522 A (NINGXIA UNIVERSITY) 01 May 2013 (2013-05-01) entire document	1-15
A	JP 2011073913 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 14 April 2011 (2011-04-14) entire document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2022/125833

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	104226360	A	24 December 2014	CN	104226360	B	07 September 2016
CN	112387303	A	23 February 2021	None			
CN	104107709	A	22 October 2014	None			
CN	103071522	A	01 May 2013	CN	103071522	B	05 January 2018
JP	2011073913	A	14 April 2011	JP	5426983	B2	26 February 2014

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2022/125833
A. 主题的分类 B01J 29/40(2006.01)i; C07C 4/06(2006.01)i; C07C 11/06(2006.01)i; C07C 11/04(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) B01J; C07C 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称,和使用的检索词(如使用)) CNABS;CNTXT;WPABSC;WPABS;ENTXT;CJFD;DWPI;ENTXTC;VEN;CNKI;Elsevier: 中国石油化工股份有限公司,上海石油化工研究院,滕加伟,任丽萍,赵国良,史静,谢在库,骨架铝,直孔道,正弦孔道,铝核磁,微孔,稀土,碱土,水热晶化,裂解,丙烯,乙烯,ZSM-5,HZSM-5,Framework Al,Intersection,Straight channel?,Sinusoidal channel?,Al MAS,Microporous,Rare earth?,Mg,Ca,Hydrothermal,Crystallization,Crack+,Propylene,Ethylene		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件,必要时,指明相关段落	相关的权利要求
X	Jianwen Li等. "Conversion of methanol to propylene over hierarchical HZSM-5: the effect of Al spatial distribution" Chemical Communications, 第54卷,第47期,2018年5月19日(2018-05-19), ISSN: 1359-7345, 文章第6033页Table1,第6034页Table2,附加信息实验部分	1-7, 14-15
X	ZHANG Li-wei等. "Effect of framework Al siting on catalytic performance in methanol to aromatics over ZSM-5 zeolites" Journal of Fuel Chemistry and Technology, 第47卷,第12期,2019年12月27日(2019-12-27), ISSN: 1872-5813, 文章第1469页第1节,第1470页Table1,第1472页Table2	1-7, 14-15
Y	CN 104226360 A (中国石油化工股份有限公司等) 2014年12月24日(2014-12-24) 说明书实施例7、8	1-15
Y	CN 112387303 A (国家能源投资集团有限责任公司等) 2021年2月23日(2021-02-23) 说明书第10-84段	1-15
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件,或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布,与申请不相抵触,但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件,单独考虑该文件,认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件,当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时,要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2022年12月27日		国际检索报告邮寄日期 2023年1月11日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 孙迪波 电话号码 (86-20)-28958104

PCT/ISA/210 表(第2页) (2015年1月)

10

20

30

40

50

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2022/125833
G. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 104107709 A (中国石油化工股份有限公司等) 2014年10月22日 (2014 - 10 - 22) 说明书第4-18段	1-15
A	CN 103071522 A (宁夏大学) 2013年5月1日 (2013 - 05 - 01) 全文	1-15
A	JP 2011073913 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP) 2011年4月14日 (2011 - 04 - 14) 全文	1-15

国际申请号

PCT/CN2022/125833

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)	
CN	104226360	A	2014年12月24日	CN	104226360 B	2016年9月7日
CN	112387303	A	2021年2月23日	无		
CN	104107709	A	2014年10月22日	无		
CN	103071522	A	2013年5月1日	CN	103071522 B	2018年1月5日
JP	2011073913	A	2011年4月14日	JP	5426983 B2	2014年2月26日

PCT/ISA/210 表(同族专利附件) (2015年1月)

10

20

30

40

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CV,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,I
T,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,
MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,
SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW
A, SHANGHAI 201208, CHINA

(74)代理人 110000338

弁理士法人 HARA KENZO WORLD PATENT & TRADEMARK

(72)発明者 滕加偉

中華人民共和国 201208 上海市浦東新区浦東北路 1658 号

(72)発明者 任麗萍

中華人民共和国 201208 上海市浦東新区浦東北路 1658 号

(72)発明者 趙国良

中華人民共和国 201208 上海市浦東新区浦東北路 1658 号

(72)発明者 史静

中華人民共和国 201208 上海市浦東新区浦東北路 1658 号

(72)発明者 謝在庫

中華人民共和国 201208 上海市浦東新区浦東北路 1658 号

F ターム (参考) 4G169 AA03 AA08 AA09 BA07A BB04B BC09A BC09B BC10A BC10B BC12A
BC12B BC13A BC13B BC42A BC42B BC43A BC43B BC44A BC44B CC05 DA05
EC06X EC07X EC27 FA01 FB14 FB78 FC02 ZA11A ZB03 ZB07 ZB08
ZB10 ZC04 ZC10 ZD06 ZF01A
4H006 AA02 AC13 BA71 BA81 BA85
4H039 CK10