

(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2012-120977

(P2012-120977A)

(43) 公開日 平成24年6月28日(2012.6.28)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
BO1J	37/04	(2006.01)	BO1J	37/04	102	4G169
BO1J	29/40	(2006.01)	BO1J	29/40	Z	4H006
CO7C	1/20	(2006.01)	CO7C	1/20		4H039
CO7C	11/06	(2006.01)	CO7C	11/06		
CO7B	61/00	(2006.01)	CO7B	61/00	300	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2010-273555 (P2010-273555)	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝4丁目14番1号
(22) 出願日	平成22年12月8日 (2010.12.8)	(71) 出願人	000004411 日揮株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
		(74) 代理人	100100549 弁理士 川口 嘉之
		(74) 代理人	100090516 弁理士 松倉 秀実
		(74) 代理人	100105407 弁理士 高田 大輔
		(74) 代理人	100126505 弁理士 佐貫 伸一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】珪質固体触媒の製造方法及び低級炭化水素の製造方法

(57) 【要約】

【課題】より高い機械的強度を有し、かつ触媒性能に優れた珪質固体触媒を提供する。

【解決手段】珪質固体、アルカリ土類金属及びアルミニウム含有化合物の混合物と水とを混錬する混錬工程を含み、得られた混錬物を成型し焼成して珪質固体触媒を得る珪質固体触媒の製造方法において、混錬工程において、アルカリ土類金属と水溶性の塩を形成し、かつアルミニウムとも水溶性の塩を形成する陰イオンの存在下で前記混合物と水とを混錬して珪質固体触媒を製造する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

珪質固体、アルカリ土類金属、及びアルミニウム含有化合物を含有する混合物と水とを混練する混練工程を含み、得られた混練物を成型し焼成して珪質固体触媒を得る珪質固体触媒の製造方法において、

混練工程において、アルカリ土類金属と水溶性の塩を形成し、かつアルミニウムとも水溶性の塩を形成する陰イオンの存在下で前記混合物と水とを混練することを特徴とする、珪質固体触媒の製造方法。

【請求項 2】

前記珪質固体がシリカを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の珪質固体触媒の製造方法。 10

【請求項 3】

前記珪質固体がゼオライトであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の珪質固体触媒の製造方法。

【請求項 4】

アルカリ土類金属が珪質固体の骨格内に含まれていることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の珪質固体触媒の製造方法。

【請求項 5】

前記混合物が、珪質固体、アルカリ土類金属含有化合物、及びアルミニウム含有化合物を含有する混合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の珪質固体触媒の製造方法。 20

【請求項 6】

前記アルカリ土類金属含有化合物がカルシウム含有化合物であることを特徴とする請求項 5 に記載の珪質固体触媒の製造方法。

【請求項 7】

前記混練工程が、前記混合物と水と酸とを混練する工程であり、
前記酸は、前記陰イオンと水素イオンとからなることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の珪質固体触媒の製造方法。

【請求項 8】

前記酸が硝酸及び塩酸の一方又は両方であることを特徴とする請求項 7 に記載の珪質固体触媒の製造方法。 30

【請求項 9】

前記混合物に、金属イオンと前記陰イオンとからなる水溶性の塩を配合することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の珪質固体触媒の製造方法。

【請求項 10】

前記金属イオンがアルカリ土類金属イオン又はアルミニウムイオンであることを特徴とする請求項 9 に記載の珪質固体触媒の製造方法。

【請求項 11】

混練工程において、前記混練物の含水率が 25 ~ 30 % とであることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の珪質固体触媒の製造方法。 40

【請求項 12】

混練工程において、前記混練物の温度が 10 ~ 50 であることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の珪質固体触媒の製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法により得られる珪質固体触媒を用いて、ジメチルエーテル及びメタノールの一方又は両方を原料に用いて低級炭化水素を合成する低級炭化水素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】 50

本発明は、ジメチルエーテル及び/又はメタノールから低級炭化水素を合成する工程等で用いられる珪質固体触媒の調製方法、並びに、この触媒を用いた低級炭化水素の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ゼオライト触媒は、ジメチルエーテル（以下、「DME」と略すこともある。）又はメタノールのいずれか一方、あるいは、ジメチルエーテル及びメタノールから低級炭化水素を合成する反応（DTO（Dimethylether to Olefin）反応）、あるいはMTO（Methanol to Olefin）反応、メタノールを原料とするガソリン合成反応MTG（Methanol to Gasoline）反応、流動接

10

【0003】

特に、炭素数4以上のオレフィンとメタノール及び/又はジメチルエーテルとを含む原料混合物からプロピレンを製造するプロセスでゼオライト触媒を使用すると、高い収率でプロピレンを得ることができる。

【0004】

ゼオライト触媒の製造方法としては、例えば、ゼオライト粉末、アルミナ含有結合剤、水及び酸とを混合し、ゼオライト/アルミナ混合物を得て、この混合物を更に混練した後にペレット化して、このペレットを200～700で焼成する方法が知られている（例えば、特許文献1参照。）。このゼオライト触媒は、前述した直鎖オレフィンからメチル分岐イソオレフィンへの構造異性化の触媒として用いることができる。

20

【0005】

またゼオライト触媒の製造方法としては、例えば、Si/Alモル比10以上、300以下のゼオライトをアルカリ土類金属化合物と混合して製造する方法が知られている（例えば、特許文献2参照。）。このゼオライト触媒は、前述したDTO反応やMTO反応の触媒として用いることができ、この製造方法によれば、反応中における触媒表面への炭素質の析出が抑制され、またこれらの反応中の触媒の水蒸気耐性や触媒寿命が向上したゼオライト触媒を得ることができる、とされている。

30

【0006】

工業的大規模な低級炭化水素製造の連続プロセスで触媒を使用する際、大量の触媒を反応器に充填して使用するため、効率よく大量の触媒を製造することが望まれる。更に、ゼオライト触媒のような固体触媒の充填は、一般に、反応器の上方から反応器内に充填される。また、工業的大規模な低級炭化水素製造の連続プロセスでは、連続的に長時間反応を行うと、触媒に炭素成分が付着することがある。その際、反応器内に酸素を含むガスを供給して、反応器内に充填された触媒表面の炭素成分を燃焼除去する作業（触媒再生作業）が一般に行われる。このため、ゼオライト触媒等の固体触媒は、充填時の破壊や、プロピレンを製造する反応又は触媒再生作業での触媒の熱振動での破壊を生じさせない、十分な機械的強度を有することが望まれる。

40

【0007】

しかしながら、上記のような方法で製造したゼオライト触媒は、触媒粒子が脆いため、触媒充填時の衝撃で触媒が破壊もしくは紛化することがあり、その結果、所望の触媒活性や収率が得られないことがある。また、プロピレンを製造する反応又は触媒再生作業において、反応器内の触媒の熱振動によって破壊される懸念がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2006-225399号公報

【特許文献2】特開2008-080301号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、より高い機械的強度を有し、かつ触媒性能に優れた珪質固体触媒を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ゼオライト触媒を製造する工程において、ゼオライト粉末、アルカリ土類金属含有化合物、アルミナ含有結合剤、及び水の混練時に酸水溶液を更に添加することで、驚くべきことに、得られる触媒の強度、特に圧壊強度、が飛躍的に向上することを見出した。

本発明はこのような知見に基づいて達成されたものであり、以下の[1]～[13]を要旨とする。

【0011】

[1] 珪質固体、アルカリ土類金属、及びアルミニウム含有化合物を含有する混合物と水とを混練する混練工程を含み、得られた混練物を成型し焼成して珪質固体触媒を得る珪質固体触媒の製造方法において、混練工程において、アルカリ土類金属と水溶性の塩を形成し、かつアルミニウムとも水溶性の塩を形成する陰イオンの存在下で前記混合物と水とを混練することを特徴とする、珪質固体触媒の製造方法。

【0012】

[2] 前記珪質固体がシリカを含むことを特徴とする[1]に記載の珪質固体触媒の製造方法。

【0013】

[3] 前記珪質固体がゼオライトであることを特徴とする[1]又は[2]に記載の珪質固体触媒の製造方法。

【0014】

[4] アルカリ土類金属が珪質固体の骨格内に含まれていることを特徴とする[1]～[3]のいずれか一項に記載の珪質固体触媒の製造方法。

【0015】

[5] 前記混合物が、珪質固体、アルカリ土類金属含有化合物、及びアルミニウム含有化合物を含有する混合物であることを特徴とする[1]～[4]のいずれか一項に記載の珪質固体触媒の製造方法。

【0016】

[6] 前記アルカリ土類金属含有化合物がカルシウム含有化合物であることを特徴とする[1]～[5]のいずれか一項に記載の珪質固体触媒の製造方法。

【0017】

[7] 前記混練工程が、前記混合物と水と酸とを混練する工程であり、前記酸は、前記陰イオンと水素イオンとからなることを特徴とする[1]～[6]のいずれか一項に記載の珪質固体触媒の製造方法。

【0018】

[8] 前記酸が硝酸及び塩酸の一方又は両方であることを特徴とする[7]に記載の珪質固体触媒の製造方法。

【0019】

[9] 前記混合物に、金属イオンと前記陰イオンとからなる水溶性の塩を配合することを特徴とする[1]～[6]のいずれか一項に記載の珪質固体触媒の製造方法。

【0020】

[10] 前記金属イオンがアルカリ土類金属イオン又はアルミニウムイオンであることを特徴とする[9]に記載の珪質固体触媒の製造方法。

【0021】

[11] 混練工程において、前記混練物の含水率が25～30%とであることを特徴と

10

20

30

40

50

する [1] ~ [1 0] のいずれか一項に記載の珪質固体触媒の製造方法。

【 0 0 2 2 】

[1 2] 混錬工程において、前記混錬物の温度が 1 0 ~ 5 0 であることを特徴とする [1] ~ [1 1] のいずれか一項に記載の珪質固体触媒の製造方法。

【 0 0 2 3 】

[1 3] [1] ~ [1 2] のいずれか一項に記載の方法により得られる珪質固体触媒を用いて、ジメチルエーテル及びメタノールの一方又は両方を原料に用いて低級炭化水素を合成する低級炭化水素の製造方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 4 】

本発明によれば、より高い機械的強度を有し、かつ触媒性能に優れた珪質固体触媒を提供することができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 5 】

本発明の珪質固体触媒の製造方法は、珪質固体、アルカリ土類金属及びアルミニウム含有化合物を含有する混合物と水とを混錬する混錬工程を含む。このような混合物としては、珪質固体、アルカリ土類金属含有化合物、及びアルミニウム含有化合物を含有する混合物と、アルカリ土類金属を骨格内に含む珪質固体及びアルミニウム含有化合物を含有する混合物とが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

珪質固体とは、他の金属や他の元素を含んでいてもよいケイ素化合物による粉体である。珪質固体は一種でも二種以上でもよい。このような珪質固体としては、例えばシリカが挙げられ、このようなシリカとしては、例えば、ケイ酸塩酸化物、ケイ酸塩複合酸化物、ケイ酸ゲル、ケイ酸ガラス等のケイ酸塩を含む粉体や粘土鉱物が挙げられる。ケイ酸塩複合酸化物としては、例えば、ゼオライト及び長石が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

アルカリ土類金属を骨格内に含む珪質固体は、珪質固体の一種であり、他の金属としてアルカリ土類金属を含む珪質固体である。アルカリ土類金属を骨格内に含む珪質固体も、一種でも二種以上でもよい。アルカリ土類金属を骨格内に含む珪質固体としては、例えばアルカリ土類金属を骨格内に含むゼオライトが挙げられ、アルカリ土類金属を骨格内に含むゼオライトとしては、例えばアルカリ土類金属含有 M F I 構造ゼオライトが挙げられる。

【 0 0 2 8 】

珪質固体の平均一次粒径は、混錬時の分散性や触媒として使用した時の反応性を高める観点、及び触媒の製造時における過等の取り扱いにおける問題の発生を防止する観点から、0 . 0 1 ~ 1 0 0 μ m であることが好ましく、0 . 0 5 ~ 1 0 μ m であることがより好ましく、0 . 1 ~ 3 μ m であることがさらに好ましい。

【 0 0 2 9 】

ゼオライトの組成は、触媒の用途に応じて決めることができる。例えば、炭素数 4 以上のオレフィンとメタノール及び / 又はジメチルエーテルとを含む原料混合物からプロピレンを製造するプロセス用の触媒である場合には、ゼオライトのシリカ / アルミナ比 (S i O₂ / A l₂O₃ モル比) は通常 1 0 以上であり、1 5 0 以上であることが好ましく、3 0 0 以上であることがより好ましく、7 0 0 以上であることがさらに好ましい。

【 0 0 3 0 】

アルカリ土類金属含有化合物には、他の金属を含んでもよいアルカリ土類金属の塩が挙げられる。アルカリ土類金属含有化合物は一種でも二種以上でもよい。

【 0 0 3 1 】

アルカリ土類金属含有化合物の粒径は、より小さい方が成型時に混合物内で分散しやすい観点から、混錬物中において、1 0 μ m 以下であることが好ましく、1 μ m 以下であることがより好ましく、0 . 1 μ m 以下であることがさらに好ましい。

10

20

30

40

50

【0032】

前記アルカリ土類金属含有化合物としては、例えば、炭酸マグネシウム ($MgCO_3$)、水酸化マグネシウム ($Mg(OH)_2$)、酸化マグネシウム (MgO)、酢酸マグネシウム ($(CH_3COO)_2Mg$)、硝酸マグネシウム ($Mg(NO_3)_2$)、アルミン酸マグネシウム ($MgAl_2O_4$)、オルト珪酸マグネシウム (Mg_2SiO_4)、炭酸カルシウム ($CaCO_3$)、水酸化カルシウム ($Ca(OH)_2$)、酸化カルシウム (CaO)、酢酸カルシウム ($(CH_3COO)_2Ca$)、硝酸カルシウム ($Ca(NO_3)_2$)、アルミン酸カルシウム ($CaAl_2O_4$)、オルト珪酸カルシウム (Ca_2SiO_4)、炭酸ストロンチウム ($SrCO_3$)、水酸化ストロンチウム ($Sr(OH)_2$)、酸化ストロンチウム (SrO)、酢酸ストロンチウム ($(CH_3COO)_2Sr$)、硝酸ストロンチウム ($Sr(NO_3)_2$)、アルミン酸ストロンチウム ($SrAl_2O_4$)、珪酸ストロンチウム、炭酸バリウム ($BaCO_3$)、水酸化バリウム ($Ba(OH)_2$)、酸化バリウム (BaO)、酢酸バリウム ($(CH_3COO)_2Ba$)、硝酸バリウム ($Ba(NO_3)_2$)、アルミン酸バリウム ($BaAl_2O_4$)、及び珪酸バリウムが挙げられる。

10

【0033】

前記アルカリ土類金属含有化合物はカルシウム含有化合物であることが、プロピレンを製造する反応中もしくは触媒再生作業中に起きる活性点の脱離を抑制し、触媒の寿命を長くする観点から好ましい。このようなカルシウム含有化合物としては、例えば、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、酢酸カルシウム、硝酸カルシウム、アルミン酸カルシウム、及びオルト珪酸カルシウムが挙げられる。

20

【0034】

アルミニウム含有化合物には、焼成によって珪質固体に結着する化合物を用いることができる。アルミニウム含有化合物は一種でも二種以上でもよい。

【0035】

アルミニウム含有化合物の粒径は、混練時における分散性の観点から、混練物中において $20\mu m$ 以下であることが好ましく、 $1\mu m$ 以下であることがより好ましく、 $0.1\mu m$ 以下であることがさらに好ましい。

【0036】

前記アルミニウム含有化合物としては、例えば、アルミニウムの酸化物やアルミニウムの水酸化物が挙げられ、例えば、 γ -アルミナ (Al_2O_3)、ペーマイト ($AlO(OH)$)、水酸化アルミニウム ($Al(OH)_3$)、及びアルミナゾルが挙げられる。

30

【0037】

なお、珪質固体、アルカリ土類金属含有化合物、及びアルミニウム含有化合物の粒径は、それぞれの粒子の大きさを代表する値であればよく、珪質固体は平均一次粒径、アルミニウム含有化合物及びアルカリ土類金属含有化合物は混練物中の粒径とする。これらの粒径は、例えばSEM像によって測定することができる。またこれらの粒径は、分級品の混合、或いはボールミル等の粉碎装置による粉碎によって調整することができる。

【0038】

前記混合物の組成は、触媒の所望の性能に応じて決めることができる。例えば前記混合物におけるアルカリ土類金属含有化合物の含有量は、触媒劣化の要因となる炭素の析出を抑制する観点、及び、過剰な添加による触媒活性の低下を防止する観点から、珪質固体100質量部に対して、 $0.1\sim 10$ 質量部であることが好ましく、 $0.5\sim 8$ 質量部であることがより好ましく、 $1\sim 5$ 質量部であることがさらに好ましい。

40

【0039】

前記アルカリ土類金属を骨格内に含む珪質固体を含有する前記混合物では、珪質固体中のアルカリ土類金属の含有量は、アルカリ土類金属を炭酸塩として換算したときに前記の範囲であることが前記の観点から好ましい。アルカリ土類金属を骨格内に含む珪質固体を含有する混合物は、例えば前記の観点から、アルカリ土類金属化合物をさらに含有してもよい。アルカリ土類金属を骨格内に含む珪質固体中のアルカリ土類金属の含有量は、カタログ値から求めてもよいし、蛍光X線分析もしくはICP発光分析等の元素分析装置

50

による測定から求めてもよい。

【0040】

また、前記混合物におけるアルミニウム含有化合物の含有量は、触媒の強度の向上の観点、活性成分であるゼオライトの濃度の低下による触媒性能の低下を防止する観点、及び、析出した炭素を除去する触媒再生操作の間隔の短期化を抑制する観点から、珪質固体100質量部に対して、1~30質量部であることが好ましく、5~20質量部であることがより好ましく、8~15質量部であることがさらに好ましい。

【0041】

前記混合物は、前述した珪質固体、アルカリ土類金属含有化合物、及びアルミニウム含有化合物以外の他の成分をさらに含有していてもよい。このような他の成分としては、例えばタンゲステン、リン、ホウ素、及びそれを含有する組成物が挙げられる。タンゲステンは炭素数2や3の低級炭化水素の選択性を高めるのに有用とされており(例えば、米国特許出願公開第2008/0228020号明細書、を参照。)、リン、及びホウ素は触媒の寿命を長くする効果があるとされている(例えば、Ind.Eng.Chem.Res. 2009,48,6256-6261、を参照)。これらの他の成分は、本発明の効果が得られる範囲で前記混合物に配合することができる。

10

【0042】

前記混合物は、例えば珪質固体、必要に応じてアルカリ土類金属含有化合物、アルミニウム含有化合物、及び必要に応じて他の成分を、粉体の混合に用いる通常の装置を用いて混合することによって得ることができる。

20

【0043】

前記混練工程は、前記混合物中のアルカリ土類金属と水溶性の塩を形成し、かつアルミニウムとも水溶性の塩を形成する陰イオンの存在下で前記混合物と水とを混練する工程である。ここで水溶性とは、20で100gの水に30g以上溶解し、水溶液から経時的な析出が生じない状態を言う。このような陰イオンとしては、例えば硝酸イオンや塩素イオンが挙げられる。混練工程の終点は、混練物中の成分の粒径や分散状態に応じて決めことができ、例えば、混練物中の珪質固体、アルカリ土類金属含有化合物やアルミニウム含有化合物の粒径、及び、珪質固体やアルカリ土類金属含有化合物とアルミニウム含有化合物との分散性の両方について、混練に伴う変化が見られなくなる時点、と決めすることができる。前記化合物の混練物中の粒径や分散状態は、例えば、採取した混練物の乾燥・焼成品をSEMで観察することによって確認することができる。

30

【0044】

前記混練工程は、混練工程に際して前記陰イオンを混合物に添加して行うことができる。このような混練工程は、前記混合物と水と酸とを混練することによって行うことができる。前記酸は、前記陰イオンと水素イオンとからなる。このような酸としては、例えば硝酸や塩酸が挙げられる。酸は一種でも二種以上でもよいが、安全性の観点から一種であることが好ましい。酸は、混合物に添加してもよいし、混合物との混合前の水に添加してもよいし、混合物と水の混練物に添加してもよい。

【0045】

或いは、前記混練工程は、混練によって混合物から前記陰イオンを生じさせることによって行うこともできる。このような混練工程は、前記混合物に、金属イオンと前記陰イオンとからなる水溶性の塩を配合することによって行うことができる。この水溶性の塩は一種でも二種以上でもよい。前記金属イオンがアルカリ土類金属イオン又はアルミニウムイオンであることは、混合物中の陽イオンの組成の多様化による触媒機能の変化を抑制する観点から好ましい。前記水溶性の塩としては、例えば、硝酸カルシウム、硝酸アルミニウム、塩化カルシウム、及び塩化アルミニウムが挙げられる。

40

【0046】

前記混練工程において、混練物中における前記陰イオンの含有量は、触媒の機械的強度の向上の観点から、水素イオンとによる酸に換算して、珪質固体100質量部に対して10質量部以上であることが好ましく、15質量部以上であることがより好ましく、20質

50

量部以上であることがさらに好ましい。また、前記陰イオンの含有量は、混練時における装置や他の材料への影響や触媒機能の確保の観点から、水素イオンとによる酸に換算して、珪質固体100質量部に対して25質量部以下であることが好ましく、10質量部以下であることがより好ましく、5質量部以下であることがさらに好ましい。

【0047】

前記混練工程では、前記混合物、水、及び酸以外の他の成分をさらに添加してもよい。このような他の成分としては、混練物の成型後の乾燥や焼成によって除去されるスペーサ成分が挙げられる。このようなスペーサ成分としては、例えば、成型後の乾燥によって除去される酢酸等の有機酸やアンモニア水、及び焼成によって除去されるグラファイトやセルロース類、キサンタンガムが挙げられる。キサンタンガムはゼオライトの分散性の観点から好ましい。スペーサ成分の混練物における含有量は、触媒における適度な多孔構造の形成と十分な触媒強度の達成との観点から、珪質固体100質量部に対して0.5~10質量部であることが好ましく、1~5質量部であることがより好ましく、1.5~2.5質量部であることがさらに好ましい。

10

【0048】

前記混練工程において、混練時又は成型時の作業性(混練物の硬さ)の観点から、混練物の含水率は、10~50%であることが好ましく、20~40%であることがより好ましく、25~30%であることがさらに好ましい。

【0049】

また前記混練工程において、水の蒸発を抑える観点から、混練物の温度は10~50°Cであることが好ましく、15~30°Cであることがより好ましく、20~25°Cであることがさらに好ましい。

20

【0050】

前記酸を添加する混練工程は、このような酸の添加以外は、混練物を成型及び焼成する珪質固体触媒の製造における混練と同様に製造することができる。また前記陰イオンを混練時に混合物から発生させる混練工程は、前記水溶性の塩を前記混合物に予め混合しておく以外は、混練物を成型及び焼成する珪質固体触媒の製造における混練と同様に製造することができる。

【0051】

混練工程で得られた混練物は、成型され、焼成されて所望の形状の珪質固体触媒になる。混練物の成型は、ゼオライト触媒の製造における混練物の通常の成型と同様に行うことができる。このような成型技術としては、例えば特許文献2に記載されているような、押出機を用いた押出成形、及びマルメライザによる球状体成型、が挙げられる。

30

【0052】

このような成型によって得られた成型物は、そのまま、又は乾燥させて、又は必要に応じて粉砕して焼成される。成型物の焼成や乾燥も、ゼオライト触媒の製造における通常の焼成や乾燥と同様に行うことができる。焼成は、例えば特許文献2に記載されているように、350~750°Cで1~50時間の条件で行うことができ、乾燥は、80~150°Cで0.5~30時間の条件で行うことができる。

【0053】

本発明の珪質固体触媒の製造方法は、前述した各工程以外の他の工程をさらに含んでもよい。このような他の工程としては、例えば、珪質固体、アルカリ土類金属含有化合物、アルミニウム含有化合物、及び水溶性の塩、の一部又は全部をボールミル等の通常の粉体用の粉砕装置を用いて粉砕する粉体粉砕工程、珪質固体、必要に応じてアルカリ土類金属含有化合物、及びアルミニウム含有化合物、さらには必要に応じて水溶性の塩、をミキサー等の通常の粉体用の混合装置を用いて混合して混合物を得る混合工程、及び、成型物又はその乾燥品を粉砕して所望の大きさの粒子にする粉砕工程、が挙げられる。これらの他の工程も、ゼオライト触媒の通常の製造に準じて行うことができる。

40

【0054】

珪質固体触媒の粒径は、触媒の用途に応じて決めることができる。例えば前述した低級

50

炭化水素を製造する反応の触媒であれば、反応器内における空隙率の増加による反応器の大型化を抑制する観点、触媒活性を高める観点、熱振動に対する触媒の十分な強度を得る観点、及び、反応器内の高圧化の抑制の観点から、珪質固体触媒の粒径は、0.1～4 mmであることが好ましく、0.5～3 mmであることがより好ましく、1～2.5 mmであることがさらに好ましい。なお、粒径とは、断面形状に円形を含む場合はその円の最大直径を言い、断面形状に円形を含まない場合は最大長さを言う。

【0055】

珪質固体触媒が円柱形状の場合では、珪質固体触媒の長さ（円柱体の軸の長さ）は、前記の触媒の粒径に係る観点と同じ観点から、0.5～10 mmであることが好ましく、1～8 mmであることがより好ましく、3～5 mmであることがさらに好ましい。

10

【0056】

珪質固体触媒は、主に、触媒粒子全体に分布し互いに連通するマクロ孔と、マクロ孔の壁面に開口するメソ孔とを有する。例えば珪質固体触媒のマクロ孔は、反応ガスの拡散を促進し有効な活性点を増やす効果があり、生産性を向上させる。またメソ孔は、反応によって析出するコークをトラップし活性点を被覆させない効果があり、メソ孔の容積が大きい方が触媒寿命にとってよい。一方でマクロ孔及びメソ孔は、容積が大きくなりすぎると、触媒の空隙率が高くなり、触媒の強度が低くなることがある。マクロ孔及びメソ孔の孔径は、触媒粒子に連続する空隙を形成することから、前記の観点に基づいて、本発明の効果が得られる範囲から適宜決めることができる。

【0057】

珪質固体触媒のマクロ孔径及びメソ孔径は、アルゴン吸着、窒素吸着や水銀圧入を用いた細孔分布測定法によって測定することができる。また珪質固体触媒のマクロ孔径は、スペーサ成分の種類によって調整することができる。また珪質固定触媒のメソ孔径は、スペーサ成分の種類、ゼオライトの粒径、アルミニウム含有化合物の種類や粒径、酸の添加によって調整することができる。

20

【0058】

また珪質固体触媒の強度は、充填時の触媒粒子の粉化や破壊を抑制する観点及び熱振動による触媒粒子の破壊の抑制の観点から、一粒当たりの圧壊強度が3 kgf (2.94×10^5 Pa)以上であることが好ましく、4 kgf以上であることがより好ましく、7 kgf以上であることがさらに好ましい。珪質固体触媒の強度は、前記酸や前記水溶性の塩の添加量を増やすことによって、また珪質固体触媒の粒径を大きくすることによって、高くすることができる。

30

【0059】

本発明で得られる珪質固体触媒は、ジメチルエーテル及びメタノールの一方又は両方を原料に用いて低級炭化水素を合成する低級炭化水素の製造方法に用いることができる。このような製造方法としては、例えば、前述したD T O反応、M T O反応、M T G反応、流動接触分解、線状オレフィンとその対応するメチル分岐イソオレフィンへ構造的に異性化する反応、及び、炭素数4以上のオレフィンとメタノール及び/又はジメチルエーテルを含む原料混合物からプロピレンを製造するプロセスが挙げられる。なお低級炭化水素とは、炭素数2～6までのオレフィンを言う。例えば本発明で得られる珪質固体触媒は、ブテンとジメチルエーテル及び/又はメタノールとを原料とするエチレン及びプロピレンの製造に用いることができ、このような反応においてプロピレンを主に製造することができる。このような低級炭化水素の製造は、本発明で得られた珪質固体触媒を用いる以外は、例えば特許文献2に記載されている低級炭化水素の製造方法と同様に行うことができる。

40

【0060】

本発明では、低級炭化水素を製造する際に使用する触媒の強度を向上させ、また効率よく触媒を製造することができ、また得られた触媒を使用して低級炭化水素を製造することができる。

【0061】

本発明は、バインダーとして機能するアルミニウム含有化合物を増量させることなく、

50

従来よりも強度の高い珪質固体触媒を提供することができる。したがって、所望の強度を有するより粒径の小さな珪質固体触媒や、所望の強度を有し、アルミニウム含有化合物の含有量が低い珪質固体触媒を提供することができ、低級炭化水素の製造における単位体積当たりの触媒活性の向上が期待され、低級炭化水素の製造における生産性のさらなる向上が期待される。

【0062】

また、本発明において、前記水溶性の塩を用いる場合には、混練工程で前記酸を用いる場合に比べて、珪質固体等の混合物中の他の材料の損傷や混練装置の腐食を抑制することができる。

【実施例】

【0063】

[珪質固体触媒の調製]

本発明の珪質固体触媒の調製方法をより具体的に説明する。

【0064】

[実施例1]

6.6質量部の炭酸カルシウム (CaCO_3 、和光純薬工業株式会社製、JIS特級)、及び Al_2O_3 相当の含有量で2.6質量部のバインダー (ベーマイト ($\text{AlO}(\text{OH})$)、日揮触媒化成株式会社製) をボールミルにより1日間粉碎した (粉体粉碎工程)。次にこの粉体に、100質量部の $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ (ゼオリスト・インターナショナル社製、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 = 716) を加え、ミキサーで5分混合した (混合工程)。この混合物、5.4質量部のイオン交換水、及び2.4質量部の硝酸 (HNO_3) 水溶液 (濃度: 60~61質量部) をニーダーに入れ1時間混練を行った後、1.9質量部のメチルセルロースをさらに加え1時間混練し、温度が10~50、含水率27重量%の混練物を調製した (混練工程)。

【0065】

次いで、得られた混練物を、押出機を用いた押出成型によって触媒径を1.5、2.0、3.0mmに成型し、成型体を得た (成型工程)。次いで、成型工程にて得られた成型体を、乾燥機によって120にて、12時間乾燥した (乾燥工程)。乾燥された成形体を、長さが3~8mmになるように粉碎した (粉碎工程)。粉碎されてなる円柱状の成形体を、マッフル炉によって600にて8時間焼成した (焼成工程)。これにより、触媒Aを得た。

【0066】

[実施例2]

混練工程において、硝酸水溶液の添加量を4.7質量部とした以外は実施例1と同様に粉体粉碎、混合、混練、成型、乾燥、粉碎、及び焼成の各工程を行い、触媒Bを得た。

【0067】

[実施例3]

混練工程において、硝酸水溶液の添加量を9.3質量部とした以外は実施例1と同様に粉体粉碎、混合、混練、成型、乾燥、粉碎、及び焼成の各工程を行い、触媒Cを得た。

【0068】

[実施例4]

混練工程において、硝酸水溶液の添加量を17.6質量部とした以外は実施例1と同様に粉体粉碎、混合、混練、成型、乾燥、粉碎、及び焼成の各工程を行い、触媒Dを得た。

【0069】

[実施例5]

粉体粉碎工程において、炭酸カルシウムに代えて14.8質量部の硝酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を用い、混練工程において硝酸水溶液を添加しない以外は実施例1と同様に粉体粉碎、混合、混練、成型、乾燥、粉碎、及び焼成の各工程を行い、触媒Eを得た。

【0070】

10

20

30

40

50

[実施例 6]

粉体粉碎工程において、ペーライトの含有量を Al_2O_3 相当での含有量で 21.6 質量部とし、混錬工程において、硝酸水溶液に代えて 37.6 質量部の硝酸アルミニウム ($Al(HNO_3)_3 \cdot 9H_2O$) を添加した以外は、実施例 1 と同様に粉体粉碎、混合、混錬、成型、乾燥、粉碎、及び焼成の各工程を行い、触媒 F を得た。

【 0071 】

[実施例 7]

混錬工程において、硝酸水溶液に代えて 4.7 質量部の塩酸 (HCl) 水溶液 (濃度 : 35 ~ 37 重量%) を添加した以外は、実施例 1 と同様に粉体粉碎、混合、混錬、成型、乾燥、粉碎、及び焼成の各工程を行い、触媒 G を得た。

10

【 0072 】

[実施例 8]

粉体粉碎工程において、ペーライトの含有量を Al_2O_3 相当での含有量で 11 質量部とし、混錬工程において、硝酸水溶液の添加量を 7.9 質量部とした以外は、実施例 1 と同様に粉体粉碎、混合、混錬、成型、乾燥、粉碎、及び焼成の各工程を行い、触媒 H を得た。

【 0073 】

[実施例 9]

混合工程において、 SiO_2 / Al_2O_3 のモル比が 716 である $NH_4 - ZSM - 5$ に代えて、 SiO_2 / Al_2O_3 のモル比が 900 である $NH_4 - ZSM - 5$ (三菱化学社製) 用い、混錬工程において硝酸水溶液の添加量を 9.3 質量部とした以外は実施例 1 と同様に粉体粉碎、混合、混錬、成型、乾燥、粉碎、及び焼成の各工程を行い、触媒 I を得た。

20

【 0074 】

[実施例 10]

粉体粉碎工程において、炭酸カルシウムは加えず、また混合工程において、 $NH_4 - ZSM - 5$ (三菱化学社製) に代えて、 $Ca - ZSM - 5$ (日揮株式会社製、 SiO_2 / Al_2O_3 モル比 = 195、 CaO 含有量 = 1.22 wt%) 用い、混錬工程において硝酸水溶液の添加量を 6.7 質量部とした以外は実施例 1 と同様に、混合、混錬、成型、乾燥、粉碎、及び焼成の各工程を行い、触媒 J を得た。

【 0075 】

30

[比較例 1]

混錬工程において、硝酸水溶液を添加しなかった以外は実施例 1 と同様に粉体粉碎、混合、混錬、成型、乾燥、粉碎、及び焼成の各工程を行い、触媒 K を得た。

【 0076 】

[比較例 2]

粉体粉碎工程において、ペーライトの含有量を Al_2O_3 相当での含有量で 11 質量部とし、混錬工程において、硝酸水溶液を添加しなかった以外は実施例 1 と同様に粉体粉碎、混合、混錬、成型、乾燥、粉碎、及び焼成の各工程を行い、触媒 L を得た。

【 0077 】

[比較例 3]

粉体粉碎工程において、 SiO_2 / Al_2O_3 のモル比が 716 である $NH_4 - ZSM - 5$ に代えて、 SiO_2 / Al_2O_3 のモル比が 900 である $NH_4 - ZSM - 5$ を用い、混錬工程において、硝酸水溶液を添加しなかった以外は実施例 1 と同様に粉体粉碎、混合、混錬、成型、乾燥、粉碎、及び焼成の各工程を行い、触媒 M を得た。

40

【 0078 】

[比較例 4]

混錬工程において、硝酸水溶液を添加しなかった以外は実施例 10 と同様に、粉体粉碎、混合、混錬、成型、乾燥、粉碎、及び焼成の各工程を行い、触媒 N を得た。

【 0079 】

[圧壊強度測定]

50

触媒 A の圧壊強度を木屋式測定法にて測定した。すなわち、触媒 A から粒径 7 ~ 10 m m の間の粒子を無作為に 20 個採取し、昇降速度 1 mm / s、加圧面の直径が 5 mm の加圧チップでそれぞれの触媒粒子の円柱形の周面を加圧し、触媒が破砕した時の数値を測定し、その測定値の平均値を圧壊強度とした。単位は kgf / 粒である。

【 0 0 8 0 】

触媒 A と同様に、触媒 B ~ N の圧壊強度を測定した。触媒 A ~ G 及び K について、各触媒の組成と圧壊強度の測定結果とを表 1 に示す。なお、表 1 中、「」は触媒径 1 . 8 m m の測定結果を示している。

【 0 0 8 1 】

【表 1】

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	
触媒	触媒名	触媒A	触媒B	触媒C	触媒D	触媒E	触媒F	触媒G	触媒K	
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	716	716	716	716	716	716	716	716	
	アルカリ土類金属含有化合物 (質量部)	CaCO ₃ (6.6)	CaCO ₃ (6.6)	CaCO ₃ (6.6)	CaCO ₃ (6.6)	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (14.8)	CaCO ₃ (6.6)	CaCO ₃ (6.6)	CaCO ₃ (6.6)	
	アルミニウム含有化合物 (質量部)	Al ₂ O ₃ (26)	Al ₂ O ₃ (26)	Al ₂ O ₃ (26)	Al ₂ O ₃ (26)	Al ₂ O ₃ (26)	Al ₂ O ₃ (21.6) +Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (37.6)	Al ₂ O ₃ (26)	Al ₂ O ₃ (26)	
	酸 (質量部)	硝酸 (2.4)	硝酸 (4.7)	硝酸 (9.3)	硝酸 (17.6)	—	—	塩酸 (4.7)	—	
圧壊強度 (kgf/粒)	触媒径 (mm φ)	1.5	3.0	3.8	5.3	9.1	4.5	8.2	4.1	3.1
		2.0	4.3	5.1	7.5	12.5	※5.7	10.2	6.6	4.0
		3.0	7.0	8.4	12.7	16.9	9.2	15.6	9.6	6.7

【 0 0 8 2 】

表 1 から明らかなように、触媒 A ~ G は触媒 K に対して高い圧壊強度を有しており、また、触媒 A ~ G は、触媒 K に比べて、粒径が大きい程、圧壊強度が増加する割合が大きい。

【 0 0 8 3 】

触媒 H 及び触媒 L の組成と圧壊強度の測定結果とを表 2 に示す。

【 0 0 8 4 】

【表 2】

表 2

		実施例8	比較例2	
触媒	触媒名	触媒H	触媒L	
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	716	716	
	アルカリ土類金属含有化合物 (質量部)	CaCO ₃ (6.6)	CaCO ₃ (6.6)	
	アルミニウム含有化合物 (質量部)	Al ₂ O ₃ (11)	Al ₂ O ₃ (11)	
	酸 (質量部)	硝酸 (7.9)	—	
圧壊強度 (kgf/粒)	触媒径 (mm φ)	1.5	3.1	1.4
		2.0	4.2	1.9
		3.0	5.4	3.1

【 0 0 8 5 】

表 2 より、触媒 K より少ないバインダー量で調製した触媒でも硝酸添加による圧壊強度の向上が確認された。また、表 2 から明らかなように、混練時における硝酸水溶液の添加により、触媒 K より少ないバインダー量で、触媒 K と同等の圧壊強度を有する触媒を調製することができる。

10

20

30

40

50

【0086】

触媒I及び触媒Mの組成と圧壊強度の測定結果とを表3に示す。

【0087】

【表3】

表3

			実施例9	比較例3
触媒	触媒名		触媒I	触媒M
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃		900	900
	アルカリ土類金属含有化合物 (質量部)		CaCO ₃ (6.6)	CaCO ₃ (6.6)
	アルミニウム含有化合物 (質量部)		Al ₂ O ₃ (26)	Al ₂ O ₃ (26)
	酸 (質量部)		硝酸 (9.3)	—
圧壊強度 (kgf/粒)	触媒径 (mm φ)	1.5	3.7	2.4
		2.0	5.2	2.7
		3.0	8.0	5.1

10

【0088】

表3より、SiO₂/Al₂O₃モル比が異なるゼオライトを使用した場合も硝酸添加による圧壊強度の向上が確認された。また、表3から明らかなように、混練時における硝酸水溶液の添加により、SiO₂/Al₂O₃モル比がより高いゼオライトを使用しても、SiO₂/Al₂O₃モル比がより低いゼオライトを用いた触媒と同等かそれ以上の圧壊強度を得ることができる。

20

【0089】

触媒J及び触媒Nの組成と圧壊強度の測定結果とを表4に示す。

【0090】

【表4】

表4

			実施例10	比較例4
触媒	触媒名		触媒J	触媒N
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃		195	195
	アルカリ土類金属含有化合物 (質量部)		CaCO ₃ (0)	CaCO ₃ (0)
	アルミニウム含有化合物 (質量部)		Al ₂ O ₃ (25)	Al ₂ O ₃ (27)
	酸 (質量部)		硝酸 (6.7)	—
圧壊強度 (kgf/粒)	触媒径 (mm φ)	1.5	9.6	4.2
		1.8	13.5	4.7
		2.0	14.8	5.0

30

40

【0091】

表4より、Caを骨格内に含むゼオライトであるCa-ZSM-5を使用した場合も硝酸添加による圧壊強度の向上が確認された。

【0092】

[実施例11]

[プロピレンの製造]

50

以下に実施例として触媒として触媒D、Kを用いてプロピレンの製造を行った結果を示す。反応には固定床流通反応装置を用い、内径6mmのアルミナ反応管に、上記触媒0.94gを充填した。この反応器に1-ブテン13.7モル%、ジメチルエーテル19.6モル%、窒素47.0モル%、水19.7モル%を、蒸発器を通して混合し供給した。反応条件を以下に示す。反応開始後、3時間後にガスクロマトグラフィーで生成物の分析を行った。表5に反応結果を示す。なおWHSV(重量基準空間速度)とは、触媒の造粒後における触媒(触媒活性成分(本実施例ではNH₄-ZSM-5))の重量当たりの反応原料の流量である。

(反応条件)

反応温度：525

反応圧力：0.21MPa

触媒の粒径：0.6~1.0mm

WHSV(重量基準空間速度)：4.5~18h⁻¹

10

【0093】

【表5】

表5

	触媒名	触媒D	触媒K
	触媒	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	716
アルカリ土類金属含有化合物 (質量部)		CaCO ₃ (6.6)	CaCO ₃ (6.6)
アルミニウム含有化合物 (質量部)		Al ₂ O ₃ (26)	Al ₂ O ₃ (26)
酸 (質量部)		硝酸 (17.6)	—
反応結果	プロピレン選択率 (%)	56.5	54.9
	エチレン選択率 (%)	11.9	12.6

20

30

【0094】

触媒D、Kともに高い選択性でプロピレンが得られた。

以上より、本発明で得られる触媒は、従来の触媒に比べて、同等の優れた触媒機能を有し、かつ、同一触媒径において、特に触媒径がより大きいほど、触媒の強度の増加率が高いことが明らかになった。

【産業上の利用可能性】

【0095】

プロピレンを始めとする低級オレフィン、化成品の原料として重要であり、その需要は今後も伸びることが予想される。本発明は、低級オレフィンの製造に有用な珪質固体触媒の機械的強度を触媒中の金属イオンの組成を実質的に変えずに高めることができることから、低級オレフィンの生産性の向上に大きく寄与することが期待される。

40

フロントページの続き

- (74)代理人 100131392
弁理士 丹羽 武司
- (74)代理人 100137822
弁理士 香坂 薫
- (74)代理人 100151596
弁理士 下田 俊明
- (72)発明者 伊藤 貢悦
三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内
- (72)発明者 田中 学
岡山県倉敷市潮通三丁目 1 0 番地 三菱化学株式会社内
- (72)発明者 梶ヶ谷 真奈
三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内
- (72)発明者 トルウォーカー サンディップ
三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内
- (72)発明者 本田 一規
茨城県東茨城郡大洗町成田町 2 2 0 5 日揮株式会社内
- F ターム(参考) 4G169 AA02 AA08 BA01A BA01B BA07A BA07B BC08A BC09A BC09B CB41
CB44 CB63 CC21 DA05 EA02Y EB18Y FB06 FB30 FB65 ZA11B
ZC04 ZF02A ZF02B ZF04A ZF04B
4H006 AA02 AC13 BA71 DA10 DA25 DA70
4H039 CA21