

(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2009-255014

(P2009-255014A)

(43) 公開日 平成21年11月5日(2009.11.5)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)		
B O 1 J	29/40	(2006.01)	B O 1 J	29/40	Z	4 G 1 6 9
C O 7 C	1/20	(2006.01)	C O 7 C	1/20		4 H O O 6
C O 7 C	11/02	(2006.01)	C O 7 C	11/02		

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2008-109966 (P2008-109966) (22) 出願日 平成20年4月21日 (2008. 4. 21)	(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 (71) 出願人 504173471 国立大学法人 北海道大学 北海道札幌市北区北8条西5丁目8番地 (74) 代理人 100097928 弁理士 岡田 数彦 (72) 発明者 増田 隆夫 北海道札幌市北区北13条西8丁目 国立 大学法人 北海道大学大学院工学研究科内 (72) 発明者 多湖 輝興 北海道札幌市北区北13条西8丁目 国立 大学法人 北海道大学大学院工学研究科内 最終頁に続く
特許法第30条第1項適用申請有り 平成19年11月7日 ゼオライト学会発行の「第23回ゼオライト研究発表会講演予稿集」に発表	

(54) 【発明の名称】 メタノールからオレフィンを製造するための触媒

(57) 【要約】

【課題】メタノールからオレフィンを製造するための触媒であって、触媒活性に優れ且つオレフィンの選択率の高い触媒を提供する。

【解決手段】結晶径が100nm以下のZSM-5型ゼオライトから成るメタノールからオレフィンを製造するための触媒。本発明の好ましい態様においては、オライトがセラミックス多孔質支持体上に膜状に積層される。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶径が 100 nm 以下の ZSM-5 型ゼオライトから成ることを特徴とするメタノールからオレフィンを製造するための触媒。

【請求項 2】

ゼオライトの結晶径が 60 nm 以下である請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

ゼオライトがセラミックス多孔質支持体上に膜状に積層されて成る請求項 1 又は 2 に記載の触媒。

【請求項 4】

ゼオライトの結晶径が 60 nm 以下である請求項 3 に記載の触媒。

【請求項 5】

ゼオライトの積層厚さが 5～200 μm である請求項 3 又は 4 に記載の触媒。

【請求項 6】

ゼオライトの積層膜の表面にシリカライト保護膜が形成されている請求項 3～5 の何れかに記載の触媒。

【請求項 7】

界面活性剤と有機溶媒とを含有し且つ界面活性剤の濃度が 0.1～0.75 mol/L の溶液中に、少なくとも、アルミナ源、シリカ源およびテンプレート含有し、アルミナ源の濃度が 0.004～0.125 mol/L、シリカ源の濃度が 0.4～2.5 mol/L、Si/Al モル比が 20～200、Si/テンプレートモル比が 3～10 である母液を添加し、この際、界面活性剤に対する母液の重量比を 0.67～40 とし、母液のエマルジョンを形成した後、水熱合成を行うことを特徴とする請求項 1 に記載の触媒の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1～6 の何れかに記載の触媒とメタノールとを接触させることを特徴とするオレフィンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はメタノールからオレフィンを製造するための触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

本発明者らは、「ZSM-5 ナノクリスタル積層触媒膜による MTO 反応」と題する研究報告を発表している（非特許文献 1）。この報告においては、触媒として ZSM-5 型ゼオライトが使用されているが、その結晶径は 150～300 μm である。

【非特許文献 1】第 97 回触媒討論会 予稿集（2006 年 3 月 19 日）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明者らは、触媒活性に優れ、しかも、コーキングによる劣化を抑制することにより高い転化率を維持し得る触媒について研究を行った結果、ZSM-5 型ゼオライトのナノサイズ化に成功し、また、このナノサイズ ZSM-5 型ゼオライトを積層することにより触媒性能を一層高めることに成功し、本発明の完成に至った。

【課題を解決するための手段】

【0004】

すなわち、本発明の第 1 の要旨は、結晶径が 100 nm 以下の ZSM-5 型ゼオライトから成ることを特徴とするメタノールからオレフィンを製造するための触媒に存し、本発明の好ましい態様においては、上記のゼオライトはセラミックス多孔質支持体上に膜状に積層される。

10

20

30

40

50

【0005】

本発明の第2の要旨は、界面活性剤と有機溶媒とを含有し且つ界面活性剤の濃度が0.1～0.75mol/Lの溶液中に、少なくとも、アルミナ源、シリカ源およびテンプレートとを含有し、アルミナ源の濃度が0.004～0.125mol/L、シリカ源の濃度が0.4～2.5mol/L、Si/Alモル比が20～200、Si/テンプレートモル比が3～10である母液を添加し、この際、界面活性剤に対する母液の重量比を0.67～40とし、母液のエマルジョンを形成した後、水熱合成を行うことを特徴とする上記の第1の要旨に係る触媒の製造方法に存する。

【0006】

そして、本発明の第3の要旨は、上記の第1の要旨に係る触媒とメタノールとを接触させることを特徴とするオレフィンの製造方法に存する。

10

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、メタノールからオレフィンを製造するための触媒であって、触媒活性に優れ、しかも、コーキングによる劣化を抑制することにより高い転化率を維持し得る触媒が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

先ず、説明の便宜上、本発明の触媒の製造方法について説明する。本発明の触媒はZSM-5型ゼオライトから成る。本発明においては、ZSM-5型ゼオライトは、基本的には、界面活性剤と有機溶媒の溶液に、少なくとも、アルミナ源、シリカ源およびテンプレートとを含有する母液を添加し、母液のエマルジョンを形成した後、水熱合成を行う方法によって製造することが出来る。そして、本発明の好ましい態様においては、母液の調製の際、安定剤としてカチオン源が使用される。

20

【0009】

アルミナ源としては、特に限定されず、アルミニウムアルコキシド、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、アルミナホワイト、フッ化アルミニウム等が挙げられるが、これらの中ではアルミニウムアルコキシドが好ましい。アルミニウムアルコキシドの具体例としては、アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド等が挙げられる。

30

【0010】

シリカ源としては、特に限定されず、ケイ素アルコキシド、コロイダルシリカ、湿式シリカ、無定形シリカ、ヒュームドシリカ、ケイ酸ナトリウム、シリカゾル、シリカゲル、カオリナイト、珪藻土、ケイ酸アルミニウム、ホワイトカーボン等が挙げられるが、これらの中ではケイ素アルコキシドが好ましい。ケイ素アルコキシドの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等が挙げられる。

【0011】

テンプレートとしては、特に制限されず、水酸化テトラプロピルアンモニウム(TPAOH)、臭化テトラプロピルアンモニウム(TPABr)、水酸化テトラブチルアンモニウム(TBAOH)、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAOH)、塩化テトラメチルアンモニウム(TMACl)等が挙げられる。

40

【0012】

カチオン源としては、特に限定されず、通常、アルカリ金属、アルカリ金属などの塩化物、硫酸塩などの各種金属の塩が使用され、その具体例としては、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム等が挙げられるが、通常は塩化ナトリウムが使用される。

【0013】

界面活性剤としては、特に限定されず、例えば、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルナフタレン硫酸ナトリウム、ジアルキルベンゼン

50

アルキル、サルフェート、スルホネートを含む陰イオン性界面活性剤；ジアルキルベンゼンアルキルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムブロマイド、ベンズアルコニウムクロライド、セチルピリジニウムブロマイド、ドデシルベンジルトリエチルアンモニウムクロライド、ラウリルアミン酢酸、ステアリルアミンアセテート、及びラウリルトリメチルアンモニウムクロライドを含む陽イオン性界面活性剤；ラウリルジメチルアミノオキサイドを含む両性イオン性界面活性剤；ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、メタローズ、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、トリスチリルフェノールエトキシレートフォスフェートエステル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ジアルキルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノールを含む非イオン性界面活性剤などが挙げられる。これらの中では、非イオン性界面活性剤、特にポリオキシエチレンオレイルエーテルが好ましい。

10

【0014】

有機溶媒としては、例えば、非水溶性の有機溶媒、例えば、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、エーテル、ハロゲン化炭化水素、エステル等が挙げられる。脂肪族炭化水素の具体例としては、*n*-ヘキサン、イソヘキサン、*n*-ヘプタン、イソヘプタン、流動パラフィン、*n*-オクテン、イソオクテン、ガソリン、石油エーテル、灯油、ベンジン、ミネラルスピリット等が挙げられる。脂環式炭化水素の具体例としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロノナン等が挙げられる。芳香族炭化水素の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、クメン、メシチレン、テトラリン、スチレン等が挙げられる。エーテルの具体例としては、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル等が挙げられる。ハロゲン化炭化水素の具体例としては、塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン等が挙げられる。エステルの具体例としては、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸*n*-アミル、酢酸イソアミル、乳酸*n*-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸*n*-ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸*n*-ブチル等が挙げられる。これらの中では、脂環式炭化水素が好ましく、特にシクロヘキサンが好ましい。これらの有機溶剤は2種以上を併用してもよい。

20

30

【0015】

界面活性剤と有機溶媒の溶液において、有機溶媒中の界面活性剤の濃度 (mol/L) は、 $0.1 \sim 0.75 \text{ mol/L}$ である。母液において、アルミナ源の濃度は $0.004 \sim 0.125 \text{ mol/L}$ 、シリカ源の濃度は $0.4 \sim 2.5 \text{ mol/L}$ 、 Si/Al モル比は $20 \sim 200$ 、 Si/テンプレート モル比は $3 \sim 10$ である。カチオン源の濃度は、通常 $0.012 \sim 0.375 \text{ mol/L}$ である。

【0016】

先ず、本発明においては、界面活性剤と有機溶媒の溶液に母液を添加し、母液のマイクロエマルジョン (O/W 型) を形成する。マイクロエマルジョンの形成は、常法に従い、各種のホモジナイザーを含む各種の攪拌装置を使用して行うことが出来る。

40

【0017】

本発明においては、界面活性剤と有機溶媒の溶液に母液を添加してマイクロエマルジョンを形成する際、界面活性剤に対する母液の重量比を $0.67 \sim 40$ の範囲にすることが重要である。界面活性剤に対する母液の重量比を上記の範囲に選定することにより、水熱合成によって得られる ZSM-5 型ゼオライトのナノサイズ化が達成され、その結晶径を 100 nm 以下にすることが出来る。

【0018】

50

次いで、本発明においては、水熱合成を行ってZSM-5型ゼオライトを得るが、水熱合成の条件としては、一般にZSM-5類を合成する条件を採用することが出来る。具体的には、オートクレーブを使用し、通常373～453 K、好ましくは393～443 Kの温度で、通常10～100時間、好ましくは24～72時間処理する。

【0019】

水熱合成の後、焼成を行ってテンプレートを除去し、更に、焼成後のゼオライトがNa型であるため、必要に応じ、H型にイオン交換する。テンプレートを除去やイオン交換の条件は、特に制限されず、公知の条件を採用することが出来る。テンプレートの除去のため焼成には例えばマッフル炉を使用することか出来る。また、イオン交換は、NH₄型を経由してH型へ変換する方法が好適である。

10

【0020】

次に、本発明の第1の要旨に係る触媒について説明する。本発明の触媒は、メタノールからオレフィンを製造するための触媒であり、結晶径が100 nm以下のZSM-5型ゼオライトから成ることを特徴とする。本発明の触媒は、前記の製造方法で得ることが出来る。結晶径は、SEM写真（倍率50,000）により測定することが出来、ZSM-5型の構造確認はX線回折測定より行うことが出来る。本発明において、結晶径は60 nm以下であることが好ましい。結晶径の下限は、特に制限されないが、実際的には20 nmである。また、粒径分布に関しては、結晶サイズ50～70 nmの範囲に約90%の粒子が存在し、非常に単分散である。

【0021】

本発明の触媒は次のような利点を有する。すなわち、従来のマイクロサイズのゼオライト触媒では結晶内の酸点で反応が進行する際、拡散律速となり易く、コーキングによる活性劣化が起こる。これに対し、本発明のナノサイズのゼオライト触媒では活性劣化が起こり難い。これは、結晶の外表面積が増大し、原料・生成物の拡散抵抗が低減しているためと考えられる。

20

【0022】

本発明においては結晶の外表面の酸点を不活性化するのが好ましい。外表面の酸点の不活性化は、例えば、ゼオライトの細孔より大きなシラン化合物、例えば、ジフェニルメチルシラン等の各種のジフェニルシランによる表面処理が好適である。例えば、窒素雰囲気下、ZSM-5型ゼオライトの表面にジフェニルシランを吸着させた後に空气中で焼成する。これにより、ゼオライトの酸点に化学吸着したジフェニルシランは酸点上で酸化ケイ素(SiO₂)に変換される。

30

【0023】

上記の方法は具体的には次のように行うことが出来る。H-ZSM-5型ゼオライト0.5～2 gを固定床型石英反応管に充填し、窒素雰囲気下、773 K、1時間焼成した。その後、窒素気流中、373 Kまで温度を下げ、ジフェニルシランを供給し、ゼオライトとジフェニルシラン蒸気とを接触させる。この際、窒素気流中におけるジフェニルシラン分圧は1～10%、接触時間は30～90分で十分である。次いで、ジフェニルシランの供給を停止し、窒素気流中、723～873 Kまで昇温する。この際、昇温速度は1～10 K/minが好ましい。そして、20～90分間同雰囲気で焼成し、シラン化合物をゼオライトの外表面の酸点上へ固定化する。雰囲気ガスを窒素から空気に切り替え、同温度で30～120分間焼成し、炭素成分を除去する。上記の一連の操作は複数回（例えば2～6回）繰り返すのが好ましい。

40

【0024】

外表面の酸点を不活性化した本発明の触媒は次のような利点を有する。すなわち、外表面の酸点が反応に利用される場合は、空間的な制限を受けないことから、芳香族炭化水素が生成し易い。これに対し、結晶の外表面の酸点を不活性化した場合は、結晶細孔内の酸点が反応に利用されるため、芳香族炭化水素の生成が抑制され、生成するオレフィン（特にプロピレン）の選択率が高められる。

【0025】

50

本発明においては上記のゼオライトをセラミックス多孔質支持体上に膜状に積層するのが好ましい。セラミックス多孔質支持体は、特に制限されないが、平均細孔孔100nmのものが好適に使用される。斯かる多孔質支持体は、例えば、アルミナ、シリカ、ムライト、炭化ケイ素、窒化ケイ素などの粉末に、結合材としてメチルセルローズ系バインダーを5～10重量%混合し、これ押し出し成形などで所定の厚さ及び長さの円筒体や板状体とした後、1973～2123Kで焼成することにより得ることが出来る。本発明においては、円筒状アルミナフィルタとして知られている日本ガイシ社製の商品「wbc-0110-1000BG」が好適である。

【0026】

セラミックス多孔質支持体上へのゼオライトの積層方法は、特に制限されないが、吸引力を利用して行うのが好ましい。例えば、円筒状アルミナフィルタを使用する場合は、一端を封止し、ゼオライトの分散液中に開放端が液面上に位置するように垂直に配置し、開放端から吸引することにより、円筒状アルミナフィルターの表面にゼオライトを積層することが出来る。ゼオライト積層膜の厚さは、通常5～200 μm 、好ましくは10～100 μm であり、ゼオライトの積層割合は、通常1～100 mg/cm^2 、好ましくは5～50 mg/cm^2 である。なお、ゼオライト積層膜の厚さは、SEM写真で測定することが出来る。

【0027】

セラミックス多孔質支持体上にゼオライトが膜状に積層された触媒は次のような利点を有する。すなわち、ゼオライトの活性点を三次元的に利用することができるため、拡散の影響が少なくなつて均一な接触時間が得られ、ゼオライトの結晶間メインルートとした大きな透過速度が得られる。その結果、芳香族炭化水素の生成が抑制され、生成するオレフィンの選択率が高められる。

【0028】

次に、本発明に係るオレフィンの製造方法について説明する。本発明の製造方法は触媒とメタノールとを接触させることを特徴とする。

【0029】

オレフィンの製造反応は、触媒反応の常法に従って、例えば、固定層流通式反応器を使用し、ガス化したメタノールを流通させて触媒と接触させる方法を採用することが出来る。反応温度は、通常523～873Kであり、原料ガスの供給速度(SV)は通常1000～100000 h^{-1} である。原料ガスの濃度は通常0.1～10000ppmである。通常、濃度調節のためのガス(キャリアーガス)としては窒素が使用される。

【実施例】

【0030】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例により限定されるものではない。

【0031】

実施例1:

[触媒の製造]

<ナノクリスタルZSM-5型ゼオライトの製造>

アルミニウムイソプロポキシド(アルミナ源:和光純薬工業(株)製、95.0%)0.5145g、塩化ナトリウム(カチオン源(安定剤):和光純薬工業(株)製、99.5%)0.442g、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(テンプレート:和光純薬工業(株)製、10%水溶液)、蒸留水129.5gを混合した後、攪拌し、均一な水溶液となったのを確認した後、テトラエトキシシラン(シリカ源:和光純薬工業(株)製、95.0%)42gを添加し、室温で24時間攪拌し、 SiO_2 -テンプレート複合体(母液)を得た。

【0032】

一方、ポリオキシエチレン(15)オレイルエーテル(非イオン性界面活性剤:日本サーファクタント工業(株)製)とシクロヘキサン(有機溶媒:和光純薬工業(株)製、9

10

20

30

40

50

9.5%)とを使用し、界面活性剤濃度が0.5mol/Lの界面活性剤/有機溶媒溶液1960mlを調製した。

【0033】

次いで、上記の界面活性剤/有機溶媒溶液を323Kの水浴中に保持し、これに前記の母液280mlを約1時間かけて少量ずつ滴下した。そして、そのまま1時間攪拌することにより系を均一にした後、オートクレーブに移し、393Kで24時間水熱合成を行った。

【0034】

水熱合成後、室温まで冷却し、ビーカーに移し、収率を上げるために硝酸を使用してpHを7~8に調節した。この際、粒状のものが析出した。その後、少量の2-プロパノールを加えて5分間攪拌洗浄した後、遠心分離(2500rpm、10分間)により、ナノクリスタルZSM-5型ゼオライトを沈殿物として回収した。上記の攪拌洗浄・遠心分離操作を合計3回繰り返した。SEM写真の結果上記のゼオライトの平均粒径は50nmであった。また、ZSM-5型の構造確認はX線回折測定によって行った。

【0035】

<ゼオライト積層膜の製造>

セラミックス多孔質支持体として、長さ50mm、外径10mm、内径8mm、多孔率50~60%の円筒状アルミナフィルター(日本ガイシ社製の商品「wbc-0110-1000BG」)を使用した。予め、0.1N塩酸水溶液に一晩浸漬した後蒸留水で十分に洗浄し、空气中に一日放置として風乾し、一端を封止した。

【0036】

pH9.5程度の苛性ソーダ水溶液を容器に収容し、上記のゼオライトを投入して分散させ、その中に、開放端が液面上に位置するように上記の円筒状アルミナフィルターを垂直に配置した。液中に浸漬された円筒状アルミナフィルターは全体の約1/4の長さである。そして、開放端を吸引装置に接続し、円筒状アルミナフィルターの表面にゼオライトを積層した。ゼオライトの全投入量は0.06393gであり、投入は3回に分けて行った。最初の投入量は約0.02gであり、2回目以降は残量を半分に分けて行った。また、苛性ソーダ水溶液中におけるゼオライトの分散は超音波を利用して行った。ゼオライト積層膜の厚さはSEM写真の結果40μmであった。また、ゼオライトの積層割合は10mg/cm²であった。

【0037】

<積層膜の安定化>

次いで、ゼオライト積層膜が剥がれ落ちないようにするため、ドライヤーで温めながらテトラエトキシシラン1mlをゆっくりと積層膜全体に滴下し、ケイ素の穏やかなネットワークを作成した。

【0038】

<シリカライト保護層の形成>

次いで、ゼオライト積層膜を固着するため、次の要領で上記のゼオライト積層膜の表面にシリカライト保護層を形成した。

【0039】

まず、A液(蒸留水137.5g、塩化ナトリウム3.50g)、B液(蒸留水58.5g、ケイ酸ナトリウム(Na₂SiO₃)5.38g、水酸化ナトリウム0.28g)、C液(蒸留水86.0g、硫酸1.55g、臭化テトラプロピルアンモニウム(TPABr)1.18g)を調製した。そして、A液に攪拌条件下でB液とC液とを滴下し20分間攪拌を続行した後、硫酸によって混合液のpHを9.5に調節し、シリカライト母液を調製した。

【0040】

次いで、水熱合成用石英容器に炭素パッキンを入れ、その上に上記の円筒状アルミナフィルターを乗せた架台を置き、上記のシリカライト母液を注いだ。そして、水熱合成用石英容器をオートクレーブに投入し、水熱合成を行った。水熱合成は、24時間で393K

10

20

30

40

50

に昇温し、24時間保持し、12時間で常温に戻す条件で行った。その後、円筒状アルミナフィルターの積層膜に残留している塩化ナトリウム等を除去するため、還流装置に蒸留水を入れ、円筒状アルミナフィルターの積層膜を浸し373Kで一昼夜煮沸した。

【0041】

次いで、残存するテンプレートを除去するため、マッフル炉で焼成し、Na型のゼオライトを得た。この際、昇温過程は、(1)室温から623Kまで3時間かけて昇温、(2)623Kで8時間保持、(3)623Kから753Kまで3時間かけて昇温、(4)753Kで6時間保持、となるように行った。

【0042】

<イオン交換>

次いで、次の要領に従ってNa型ゼオライトのH型ゼオライトに変換した。すなわち、Na型ゼオライトに5wt%硝酸アンモニウム水溶液を10重量倍量添加し、373Kの温浴中で還流条件下に約8時間攪拌した後に遠心分離によって上澄み液とゼオライトとを分離した。この攪拌・遠心分離処理を合計3回繰り返した。この際、硝酸アンモニウム水溶液の濃度は、5wt%→8wt%→10wt%となるように漸次高めた。次いで、十分な量の蒸留水で約1時間攪拌した後に遠心分離によって上澄み液とゼオライトとを分離する洗浄操作を合計3回繰り返した後、373Kの乾燥機中で約12時間乾燥した。そして、マッフル炉で、753K、4時間焼成し、細孔内に残存する水分を十分に除去した。焼成時の昇温速度は0.5K/minとした。最終的に得られた膜厚さは、ゼオライト膜約50μm、シリカライト膜約2~4μmであった。

【0043】

[オレフィンの製造]

<反応装置>

図1に示す固定層型流通反応器を使用した。この装置は、概略、円筒状に形成された多孔質構造の触媒エレメント(1)と、両端が封止され且つ触媒エレメント(1)を収容する外管(2)と、基端が触媒エレメント(1)の筒内に挿入されたオレフィン取出用の内管(3)と、外管(2)の外周側に配置され且つ当該外管内部を加熱するヒーター(4)とを備え、気化させたメタノールを外管(2)に供給し、且つ、内管(3)を通じて触媒エレメント(1)の筒内を減圧することにより、外管(2)内のメタノールを触媒エレメント(1)に透過させて当該触媒エレメントの筒内に得られたオレフィンを内管(3)から取り出す様に構成されている。

【0044】

具体的には、触媒エレメント(1)は、円筒状多孔質アルミナフィルター(10)と、その外周面に順次に積層されたゼオライト積層膜および保護膜とから成り、且つ、両端が封止材(12)及び(13)で気密に封止されている。そして、触媒エレメント(1)の一端には、上記の内管(3)の基端部が封止材(13)を貫通する状態で接続されている。

【0045】

外管(2)は、有底円筒状の容器の開放された他端を蓋部材(21)で封止して構成されており、蓋部材(21)には、上記の内管(3)の先端側が挿通されている。また、外管(2)の他端側の外周部には、当該外管内へ原料としてのメタノールを供給する原料供給機構(6)の配管(66)、および、容器内ガスのよどみを避けるためとメタノールの希釈・濃度調節の目的を兼ね備えたガスを供給する希釈ガス供給機構(7)の配管(74)が接続されている。

【0046】

内管(3)は、上記の様に、その基端が触媒エレメント(1)の筒内に挿入され、その先端側が外管(2)の他端を貫通して当該外管の外側まで伸長されている。そして、内管(3)は、真空ポンプ等を含む減圧系に接続されることにより、触媒エレメント(1)の筒内を減圧し且つ当該触媒エレメントを透過して生成されたオレフィンを系外へ取り出す様になされている。

10

20

30

40

50

【0047】

ヒーター（４）としては、上記の外管（２）の少なくとも触媒エレメント（１）収容部分を収容可能な円筒状のブロックヒーター等が使用される。ヒーター（４）の筒内には、外管（２）の加熱温度を検出する温度センサー（５）が配置されており、ヒーター（４）は、別途設けられた温度調節器により、温度センサー（５）で検出された温度に基づき、外管（２）の温度が設定温度となる様に通電制御される。

【0048】

原料供給機構（６）は、窒素などの不活性ガスの容器（図示省略）から蒸発器（６４）に接続された配管（６１）と、当該配管に介装されたマスフローコントローラー（６２）及び開閉弁（６３）と、メタノール供給用のマイクロフィーダー（図示省略）から蒸発器（６４）に接続された配管（６５）と、蒸発器（６４）から外管（２）に接続された前述の配管（６６）とから構成されている。そして、容器から蒸発器（６４）へ一定流量で窒素を供給し、且つ、マイクロフィーダーから定量供給したメタノールを蒸発器（６４）で気化させると共に、前記の窒素をキャリアガスとして、外管（２）へメタノールを送気する様になされている。

10

【0049】

一方、希釈ガス供給機構（７）は、前述の配管（６１）の上流部で分岐された配管（７１）と、当該配管に介装されたマスフローコントローラー（７２）及び開閉弁（７３）と、配管（７１）から伸長され且つ外管（２）に接続された前述の配管（７４）とから構成されている。そして、容器から外管（２）へ一定流量で窒素を供給することにより、外管（２）内のメタノール濃度を制御する様になされている。

20

【0050】

<反応条件>

上記の反応装置を使用し、表１に示す条件で反応を行った。反応ガスの分析はガスクロマトグラフィー（島津製作所製「GC8A」：検出器FID）で行った。カラムには、GLサイエンス社製のポラパック充填カラム「ポラパックQ」（80～100メッシュ：3m）を使用した。分析条件は、カラム温度：323～493K（3K/min昇温）、試料気化室および検出器（INJ/DET）温度：423Kとした。

【0051】

【表１】

30

キャリアーガス	窒素（20ml/min）
供給原料	メタノール（和光純薬工業（株）制（99.5%） 3.0ml/min（気体） （メタノール濃度：3.6mol/m ³ ）
触媒	前記で製造したH-ZSM-5型ゼオライト積層膜
反応温度	673K
W/F	0.4kg-cat/（kg-Acetone h ⁻¹ ）

40

【0052】

<反応結果>

反応結果は以下の表２に示す通りであった。

【0053】

【表 2】

反応時間 (分)	メタノール転化率 (%)	メタノール転化率* (比活性)	オレフィン選択率 (%)	DME選択率 (%)
20	67.9	100	44.0	9.5
120	66.4	97.8	42.9	12.8
220	64.4	94.8	39.3	13.2
320	60.9	89.7	42.9	14.4

10

*初期活性（20分の値）を100としたときの活性

DME：ジメチルエーテル

【0054】

比較例1：

触媒として、結晶径2000nmのH-ZSM-5型ゼオライトの積層膜を実施例1と同様にして製造し、実施例1と同一条件でオレフィンの製造を行い、反応ガスの分析を行った。反応結果は以下の表3に示す通りであった。

20

【0055】

【表 3】

反応時間 (分)	メタノール転化率 (%)	メタノール転化率* (比活性)	オレフィン選択率 (%)	DME選択率 (%)
20	74.0	100	44.7	12.7
120	69.3	93.6	46.7	17.4
220	65.3	88.2	42.9	21.3
320	58.9	79.6	42.6	27.4

30

*初期活性（20分の値）を100としたときの活性

DME：ジメチルエーテル

【図面の簡単な説明】

【0056】

40

【図1】実施例および比較例で使用了オレフィンの製造のための反応装置の模式図

【符号の説明】

【0057】

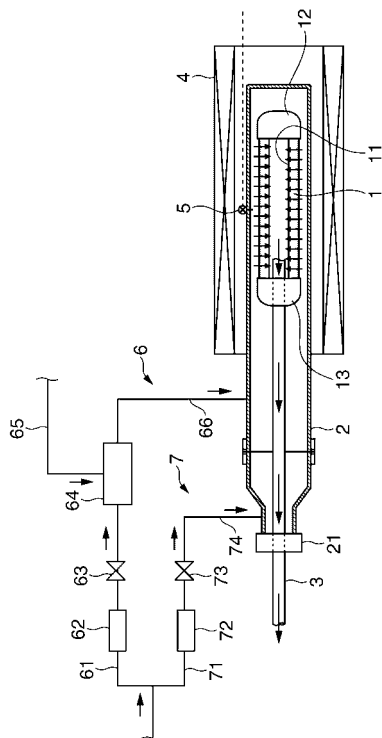
- 1：触媒エレメント
- 10：円筒状多孔質アルミナフィルター
- 12：封止材
- 13：封止材
- 2：外管
- 21：蓋部材
- 3：内管

50

- 4 : ヒーター
- 5 : 温度センサー
- 6 : 原料供給機構
- 6 1 : 配管
- 6 2 : マスフローコントローラー
- 6 3 : 開閉弁
- 6 4 : 蒸発器
- 6 5 : 配管
- 6 6 : 配管
- 7 : 希釈ガス供給機構
- 7 1 : 配管
- 7 2 : マスフローコントローラー
- 7 3 : 開閉弁
- 7 4 : 配管

10

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA08 AA09 BA01B BA07A BA07B CB35 CB63 DA06 EA08
EB15X EC22X EC28 EE01 EE06 FA01 FA03 FB05 FB15 FB18
FB19 FB20 FB27 FB30 FB58 FC04 FC08 FC10 ZA11A ZA11B
ZA36A ZB03 ZB06 ZB09
4H006 AA02 AC29 BA71 BA81 BA85 DA12 DA25 DA44 DA50