

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年4月28日(28.04.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/085095 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 1/24 (2006.01) B01J 29/46 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01) B01J 29/70 (2006.01)
C07C 11/08 (2006.01) B01J 29/76 (2006.01)
B01J 29/40 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/039470
- (22) 国際出願日: 2020年10月20日(20.10.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: TOYO TIRE 株式会社 (TOYO TIRE CORPORATION) [JP/JP]; 〒6640847 兵庫県伊丹市藤ノ木2丁目2番13号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 米山 嘉治 (YONEYAMA, Yoshiharu); 〒9308555 富山県富山市五福3190番地 国立大学法人富山大学内 Toyama (JP). 椿 範立 (TSUBAKI, Noritatsu); 〒9308555 富山県富山市五福3190番地 国立大学法人富山大学内 Toyama (JP). 中村 典彦 (NAKAMURA, Norihiko); 〒6640847 兵庫県伊丹市藤ノ木2丁目2番13号 TOYO TIRE 株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 蔦田 正人, 外 (TSUTADA, Masato et al.); 〒5410051 大阪府大阪市中央区備後町1丁目7番10号 ニッセイ備後町ビル9階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LIGHTWEIGHT OLEFIN

(54) 発明の名称: 軽質オレフィンの製造方法

(57) Abstract: A method for producing a lightweight olefin according to an embodiment comprises converting methanol into the lightweight olefin in the presence of a catalyst which comprises a zeolite (e.g., ZSM-5 or MCM-22) having pores formed by 10-membered oxygen rings and having a two- or higher-dimensional channel structure and, supported on the zeolite, at least one metal oxide selected from the group consisting of cerium oxides and iron oxides.

(57) 要約: 実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、酸素10員環からなる細孔を有しチャンネル構造が2次元以上であるゼオライト(例えば、ZSM-5、MCM-22)に酸化セリウムおよび酸化鉄からなる群から選択される少なくとも1種の金属酸化物を担持した触媒の存在下で、メタノールを軽質オレフィンに変換することを含むものである。



WO 2022/085095 A1

明 細 書

発明の名称：軽質オレフィンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、軽質オレフィンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、軽質オレフィン（低級オレフィンとも称される。）は主にナフサのクラッキングから得られている。近年その需要が高まっているため、石油以外の原料からの軽質オレフィンの合成が求められている。その中で、メタノールから軽質オレフィンへの変換反応（MTO反応）が代替製造法として注目されている。天然ガスを原料とするメタノールを利用できるためである。特に近年開発されたシェールガス（天然ガス）は価格が安いことから、低コストで軽質オレフィンの合成が可能になるとして、高い性能を持つMTO反応触媒の開発が望まれている。

[0003] この反応の触媒として、固体酸触媒としての様々なゼオライト触媒が提案されている。例えば、特許文献1には、YNU-5ゼオライトを含む触媒が提案されており、またYNU-5ゼオライトに硝酸鉄九水和物を含浸し焼成することで金属を担持した触媒も提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：WO2019/155607A1

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の実施形態は、メタノールから高い転化率で軽質オレフィンを製造することができる方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、酸素10員環からなる細孔を有しチャンネル構造が2次元以上であるゼオライトに酸化セリウ

ムおよび酸化鉄からなる群から選択される少なくとも1種の金属酸化物を担持した触媒の存在下で、メタノールを軽質オレフィンに変換することを含むものである。ここで、軽質オレフィンとは、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を持つ炭素数5以下の鎖式炭化水素をいう。

[0007] 一実施形態において、前記ゼオライトがZSM-5およびMCM-22からなる群から選択される少なくとも1種を含んでもよい。

[0008] 一実施形態において、前記触媒が前記ゼオライトに酸化セリウムを担持した触媒を含み、前記酸化セリウムが CeO_2 および Ce_2O_3 からなる群から選択される少なくとも1種を含んでもよい。

[0009] 一実施形態において、前記触媒が前記ゼオライトに酸化鉄を担持した触媒を含み、前記酸化鉄が Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 および FeO からなる群から選択される少なくとも1種を含んでもよい。

[0010] 一実施形態において、前記触媒が、 CeO_2 /ZSM-5、 Fe_2O_3 /ZSM-5、 CeO_2 /MCM-22、 Fe_2O_3 /MCM-22および Fe_3O_4 /MCM-22からなる群から選択される少なくとも1種を含んでもよい。

[0011] 一実施形態において、前記ゼオライトにおけるアルミニウム元素に対するケイ素元素のモル比 Si/Al が10~400であってもよい。

[0012] 一実施形態において、前記触媒における前記金属酸化物の担持量が金属元素換算で1~20質量%であってもよい。

[0013] 一実施形態において、前記軽質オレフィンが、プロピレン及びブテンからなる群から選択される少なくとも1種を含んでもよい。

発明の効果

[0014] 本実施形態によれば、メタノールから高い転化率で軽質オレフィンを合成することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1] CeO_2 /ZSM-5触媒のXRD分析結果を示すグラフ

[図2] Fe_2O_3 /ZSM-5触媒のXRD分析結果を示すグラフ

[図3] CeO_2 /MCM-22触媒のXRD分析結果を示すグラフ

[図4] $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM}-22$ 触媒のXRD分析結果を示すグラフ

[図5] $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MCM}-22$ 触媒のXRD分析結果を示すグラフ

[図6] 実施例で用いた反応装置の概念図

発明を実施するための形態

- [0016] 本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、メタノールから軽質オレフィンを合成するMTO反応において、その固体酸触媒として、酸素10員環からなる細孔を有しチャンネル構造が2次元以上であるゼオライトに酸化セリウムおよび酸化鉄からなる群から選択される少なくとも1種の金属酸化物を担持した触媒を用いるものである。
- [0017] 酸素10員環とは、酸素原子10個で囲まれた環をいう。環上の酸素数とゼオライト骨格の頂点のT原子（骨格中のtetrahedral原子）の数は等しいため、酸素10員環は、T原子10個で囲まれた環である。ゼオライトの細孔には、酸素8員環からなる小細孔と、酸素10員環からなる中細孔と、酸素12員環からなる大細孔と、酸素14員環以上からなる超大細孔がある。本実施形態では酸素10員環からなる中細孔を有するゼオライトを用いる。
- [0018] また、本実施形態で用いるゼオライトとしては、チャンネル構造が2次元以上のものを用いる。一般に、ゼオライトの細孔構造は、1次元チャンネルと、そのチャンネルが2次的に連結した2次元チャンネルと、さらに3次的に連結した3次元チャンネルに分類される。本実施形態ではそのうち2次元または3次元のものを用いる。
- [0019] 酸素10員環からなる細孔を有しチャンネル構造が2次元以上であるゼオライトとしては、ZSM-5、MCM-22、ダチアルダイト (Dachiardite)、EMM-26、フェリエライト (Ferrierite)、IM-5、ITQ-13、ITQ-34、GAGeO-CJ63、ZSM-11、NU-87、OSB-2、IPC-4、SSZ-58、SSZ-74、テラノヴァアイト (Terranovaite)、TNU-9、IM-18が挙げられ、これらはいずれか1種用いても2種以上併用してもよい。
- [0020] これらの中でも、ゼオライトとしては、ZSM-5およびMCM-22か

らなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。ZSM-5は、酸素10員環からなる中細孔を有し、チャンネル構造が3次元のゼオライトである。MCM-22は、酸素10員環からなる中細孔を有し、チャンネル構造が2次元のゼオライトである。

[0021] ゼオライトにおけるアルミニウム元素に対するケイ素元素のモル比Si/AIは、特に限定されず、例えば、10~400でもよく、20~200でもよい。一実施形態において、ZSM-5におけるモル比Si/AIは、例えば40~300でもよく、80~250でもよく、100~200でもよい。一実施形態において、MCM-22におけるモル比Si/AIは、例えば10~60でもよく、20~40でもよく、25~35でもよい。

[0022] 本実施形態では、上記ゼオライトに、酸化セリウムおよび酸化鉄からなる群から選択される少なくとも1種の金属酸化物を担持させた触媒を用いる。これにより、メタノールから高い転化率で軽質オレフィンを合成することができ、特にブテンの選択率を高めることができる。

[0023] 金属酸化物を担持させる方法は、特に限定されず、例えば、含浸法やイオン交換法などの公知の方法により担持させることができる。

[0024] 酸化セリウムとしては、酸化セリウム(IV) (CeO_2)、酸化セリウム(III) (Ce_2O_3)が挙げられ、それぞれ単独で用いても併用してもよい。 Ce_2O_3 は酸化されやすく、酸化により CeO_2 となるため、担持される酸化セリウムとして、好ましくは CeO_2 である。 CeO_2 は、塩基性を示す金属酸化物であり、その原子の大きさからゼオライトの細孔内には入らず、外表面の酸点のみを失活させることができ、ゼオライト外表面上での形状選択性のない反応を抑制することができる。

[0025] 酸化鉄としては、酸化鉄(III) (Fe_2O_3)、酸化鉄(II, III) (Fe_3O_4)、酸化鉄(II) (FeO)が挙げられ、それぞれ単独で用いても2種以上併用してもよい。鉄の存在箇所はゼオライト内には3か所あり、ゼオライトの細孔内表面、外表面およびゼオライト骨格内である。ゼオライト細孔内表面で鉄が存在すると、ゼオライトの細孔径を小さくする効果がある。ゼオ

ライト外表面で鉄が存在すると、ゼオライト酸点を鉄が失活させることにより、ゼオライト外表面上での形状選択性のない反応を抑制することができる。ゼオライトの骨格中に導入されている場合、骨格中に存在する鉄は、三価のアルミニウムと置換されるため、三価である必要がある。この場合、ゼオライトの酸強度に変化が現れ、三価のアルミニウムよりもオレフィン生成に有利な酸強度になり得る。担持させる酸化鉄として、好ましくは Fe_2O_3 および／または Fe_3O_4 である。

[0026] 上記の3種類の酸化鉄を担持させる方法は特に限定されないが、例えば、ゼオライトに金属種を担持し、大気雰囲気下で焼成した場合には Fe_2O_3 となり、窒素雰囲気下で焼成した場合には Fe_3O_4 として得られる。

[0027] 上記触媒における金属酸化物の担持量は、特に限定されず、例えば、金属元素換算で1～20質量%でもよく、2～15質量%でもよく、3～10質量%でもよい。該担持量は、触媒全体の質量を100質量%としたときの、当該触媒に含まれる担持金属元素の質量の割合である。ここで、金属酸化物の担持量はEDX（エネルギー分散型X線分光法）により測定される。

[0028] 上記触媒の好ましい具体例としては、下記(1)～(5)からなる群から選択される少なくとも1種が挙げられる。

- (1) ZSM-5に CeO_2 を担持させた CeO_2 /ZSM-5、
- (2) ZSM-5に Fe_2O_3 を担持させた Fe_2O_3 /ZSM-5、
- (3) MCM-22に CeO_2 を担持させた CeO_2 /MCM-22、
- (4) MCM-22に Fe_2O_3 を担持させた Fe_2O_3 /MCM-22、
- (5) MCM-22に Fe_3O_4 を担持させた Fe_3O_4 /MCM-22。

[0029] 触媒としては、上記特有のゼオライトに酸化セリウムおよび／または酸化鉄を担持した触媒とともに、他の触媒を併用してもよい。他の触媒としては、本実施形態の効果を損なわない限り特に限定なく用いることができ、例えば他のゼオライト触媒や金属酸化物触媒などが挙げられる。

[0030] 本実施形態では、上記触媒の存在下でメタノールを軽質オレフィンに変換する。そのためには、メタノールを含む原料を上記触媒に接触させればよい

- 。
- [0031] メタノールとしては、特に限定するものではないが、例えば天然ガスと二酸化炭素を原料として製造されたメタノールを用いてもよい。これにより、従来の石油由来ナフサを原料として製造される軽質オレフィンの代替製造法になるとともに、二酸化炭素の削減にも繋がる。
- [0032] 上記原料には、メタノールとともに、その転化率を計算するためにヘキサン、ヘプタンなどのMTO反応条件下において気体で存在する飽和炭化水素を加えてもよい。
- [0033] メタノールを触媒に接触させる方法としては、触媒の存在下でメタノールを軽質オレフィンに変換できる方法であれば、特に限定されず、例えば、メタノールを気体にして、これを含むガス流を、触媒を含む触媒床に供給することが挙げられる。
- [0034] その場合、ガス流は、窒素やアルゴンなどの不活性ガスとメタノールとの混合ガスとして供給してもよい。
- [0035] また、触媒床としては、触媒に石英砂などの不活性な無機粒子（希釈材）を加えることにより、触媒を希釈したものを用いてもよい。無機粒子の添加量は特に限定されず、例えば触媒の質量の2～5倍の質量でもよい。
- [0036] MTO反応の反応温度（触媒床の温度）は、メタノールを軽質オレフィンに変換できる温度であれば特に限定されず、例えば350～450℃でもよく、400～450℃でもよい。
- [0037] 反応方式としては、連続流通式でも、回分式でもよい。連続流通式の場合、ガス空間速度（GHSV）は特に限定されず、例えば、上記触媒1g当たり、1000～2500 mL $g_{cat}^{-1} h^{-1}$ でもよく、1300～2000 mL $g_{cat}^{-1} h^{-1}$ でもよい。また、反応形式としては、特に制限はなく、固定床式、移動床式、流動床式のいずれでもよい。反応器の形式としても特に制限はなく、例えば管型反応器等を用いることができる。
- [0038] 本実施形態において生成される軽質オレフィンとしては、炭素数2～4のオレフィンであることが好ましく、より好ましくはプロピレン及びブテンカ

らなる群から選択される少なくとも1種を含むことであり、さらに好ましくはブテンを含むことである。本実施形態に係る触媒であると、従来のゼオライト触媒に比べて、生成物におけるブテンの選択率が高いため、ブテンの製造方法として好適である。

実施例

[0039] 以下、実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0040] [1] 触媒の調製

[ZSM-5触媒の調製]

ZSM-5触媒を $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{TPAOH} : \text{EtOH} = 1 : 0.00333 : 50 : 0.24 : 4$ (モル比) となるよう調製した。

[0041] まず、TFF容器にイオン交換水を20.409g、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド10質量%水溶液(TPAOH)を21.672g、エタノール99.5%(EtOH)を8.182g、硝酸アルミニウム九水和物を0.111g加え、攪拌した。攪拌中の溶液にシリカ源としてオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)を9.74gゆっくりと添加し、4時間攪拌を行った。その後、前駆体溶液が均一なゾル溶液になっていることを確認し、180℃で24時間、4rpmで攪拌させながら水熱合成を行った。水熱合成後、生成物を取り出し、イオン交換水でpHが中性を示すまで洗浄を行い、120℃で一晩乾燥させた。その後、9時間で550℃まで昇温し、6時間550℃で温度を維持して焼成を行い、ZSM-5触媒(Si/Al=150)を得た。

[0042] [CeO₂/ZSM-5触媒の調製]

上記で調製したZSM-5触媒に硝酸セリウム水溶液をCe担持量が10質量%になるように含浸し、2時間減圧した後、一晩乾燥させた。その後、9時間で550℃まで昇温し、4時間550℃で温度を維持して焼成を行うことにより、CeO₂/ZSM-5触媒を得た。得られた触媒におけるCeO₂担持量は、Ce換算で9.8質量%であった。

[0043] [3% Fe₂O₃/ZSM-5 触媒の調製]

上記で調製したZSM-5 触媒に硝酸鉄九水和物水溶液をFe 担持量が3 質量%になるように含浸し、2時間減圧した後、120℃で12時間乾燥させた。その後、大気雰囲気下において、3時間で350℃まで昇温し、6時間350℃で温度を維持して焼成を行い、Fe₂O₃/ZSM-5 触媒を得た。得られた触媒におけるFe₂O₃担持量はFe換算で4.0質量%であった。

[0044] [5% Fe₂O₃/ZSM-5 触媒の調製]

上記で調製したZSM-5 触媒に硝酸鉄九水和物水溶液をFe 担持量が5 質量%になるように含浸し、2時間減圧した後、120℃で12時間乾燥させた。その後、大気雰囲気下において、3時間で350℃まで昇温し、6時間350℃で温度を維持して焼成を行い、5質量% Fe₂O₃/ZSM-5 触媒を得た。得られた触媒におけるFe₂O₃担持量はFe換算で6.0質量%であった。

[0045] [MCM-22 触媒の調製]

MCM-22 触媒をSiO₂:Al₂O₃:Na₂O:HMI:H₂O=1:0.0167:0.290:0.600:30.0 (モル比) となるよう調製した。

[0046] まず、TFE容器に水酸化ナトリウム(粒状)を0.953g、アルミン酸ナトリウム(NaAlO₄)を0.681g、イオン交換水を14.5g、コロイダルシリカ(30質量%) (Sigma Aldrich製「LUDOX(R) SM colloidal silica 30 wt.% suspension in H₂O」)を13.2g、ヘキサメチレンイミン(HMI)を2.313g加え、4時間攪拌を行った。その後、前駆体溶液が均一なゾル溶液になっていることを確認し、150℃で120時間、10rpmで攪拌させながら水熱合成を行った。水熱合成終了後、生成物を急冷し、イオン交換水でpHが中性を示すまで洗浄を行い、120℃で一晩乾燥させた。その後、3時間で580℃まで昇温し、6時間580℃で温度を維持して焼成を行い、MCM-22 触媒(Si/Al=30)を得た。

[0047] [5%CeO₂/MCM-22触媒の調製]

上記で調製したMCM-22触媒に硝酸セリウム水溶液をCe担持量が5質量%になるように含浸し、2時間減圧した後、一晚乾燥させた。その後、9時間で550℃まで昇温し、4時間550℃で温度を維持して焼成を行うことにより、CeO₂/MCM-22触媒を得た。得られた触媒におけるCeO₂担持量は、Ce換算で5.5質量%であった。

[0048] [10%CeO₂/MCM-22触媒の調製]

上記で調製したMCM-22触媒に硝酸セリウム水溶液をCe担持量が10質量%になるように含浸し、2時間減圧した後、一晚乾燥させた。その後、9時間で550℃まで昇温し、4時間550℃で温度を維持して焼成を行うことにより、CeO₂/MCM-22触媒を得た。得られた触媒におけるCeO₂担持量は、Ce換算で9.7質量%であった。

[0049] [3%Fe₂O₃/MCM-22触媒の調製]

上記で調製したMCM-22触媒に硝酸鉄九水和物水溶液をFe担持量が3質量%になるように含浸し、2時間減圧した後、120℃で12時間乾燥させた。その後、大気雰囲気下において、3時間で350℃まで昇温し、6時間350℃で温度を維持して焼成を行い、Fe₂O₃/MCM-22触媒を得た。得られた触媒におけるFe₂O₃担持量はFe換算で3.3質量%であった。

[0050] [5%Fe₂O₃/MCM-22触媒の調製]

上記で調製したMCM-22触媒に硝酸鉄九水和物水溶液をFe担持量が5質量%になるように含浸し、2時間減圧した後、120℃で12時間乾燥させた。その後、大気雰囲気下において、3時間で350℃まで昇温し、6時間350℃で温度を維持して焼成を行い、Fe₂O₃/MCM-22触媒を得た。得られた触媒におけるFe₂O₃担持量はFe換算で4.8質量%であった。

[0051] [3%Fe₃O₄/MCM-22触媒の調製]

上記で調製したMCM-22触媒に硝酸鉄九水和物水溶液をFe担持量が

3質量%になるように含浸し、2時間減圧した後、120℃で12時間乾燥させた。その後、窒素雰囲気下において、6時間で400℃まで昇温し、4時間400℃で温度を維持して焼成を行い、Fe₃O₄/MCM-22触媒を得た。得られた触媒におけるFe₃O₄担持量はFe換算で3.7質量%であった。

[0052] [金属担持量]

上記触媒についての金属担持量は、EDXによる元素分析による測定結果から算出した。

[0053] (分析機器)

・島津製作所製卓上型エネルギー分散型蛍光X線分析装置「Rayny EDX-700」

[0054] (測定条件)

- ・コリメータ・・・10mm
- ・雰囲気・・・真空
- ・チャンネル・・・Na-U
- ・電圧・・・50kV
- ・電流・・・100μV
- ・試料形態・・・フィルム
- ・化合物形態・・・金属（感度係数は「sysmetal」を参照した）
- ・処理計算方法・・・FP法

[0055] [結晶構造の解析]

上記で調製した触媒について、X線回折(XRD)法(CuKα 40kV, 20mA, 2°~80°)を用いて結晶構造の解析を行った。

[0056] 結果は図1~5に示す通りであり、調製した各触媒はそれぞれに特有のピークがみられたため、触媒調製に成功していた。なお、Fe₂O₃/ZSM-5触媒については、図2においてFe₂O₃のピークはみられないが、ZSM-5特有のピークがみられ、かつEDXによる元素分析からFeの存在を確認していることから、Fe₂O₃の高分散での担持に成功していることがわかり、触媒調製に成功していた。なお、図中、「ZSM-5 standard

」はZSM-5の標準試料、「CeO₂」はCeO₂の標準試料、「Fe₂O₃」はFe₂O₃の標準試料、「Fe₃O₄」はFe₃O₄の標準試料についての各分析結果を示す。

[0057] [2] MTO反応

[第1実施例]

上記で調製したZSM-5触媒およびCeO₂/ZSM-5触媒について、MTO反応による触媒性能評価試験を行った。

[0058] MTO反応試験は、常圧(0.1MPa)において、固定床石英ガラス反応器を用いて行った。反応装置の概念図は図6に示す通りであり、内径6mmの管状の反応器の流路の途中に触媒床を設けた。触媒床はその両側に石英ウールを詰めて固定した。反応器の外周には触媒床を加熱するためのヒータを設け、触媒床の内部温度を測定する温度測定用熱電対温度計と、反応器の外壁温度を測定する反応温度コントロール用熱電対により、ヒータの出力を制御するように構成した。

[0059] 触媒床は、触媒1.0gと石英砂3.0gを混ぜ合わせて反応器内に入れることにより形成した。反応ガスとしては、メタノール:n-ヘキサンを90:1(モル比)の割合で混合し、該反応原料(液体混合物)を300℃で気化させて、反応器の一端から反応器内に流通させた。その際、反応器内のガス比(体積%)は窒素:メタノール:n-ヘキサン=88:11:1として、窒素ガスを30mL/minで流通させた。反応は400℃まで80分で昇温させて行った。昇温が完了した後、2時間ごとにガスクロマトグラフィー((株)島津製作所製「GC-2014」、FID:Secaconitrile 18% Shinwasorb-U 60-80 SUSColumn 6.0m×3.0mmI.D.カラム)によりオンラインで生成物を測定し、6時間反応を行った。

[0060] ガスクロマトグラフィーによる測定により、メタノール転化率を求めるとともに、各生成物の選択率を求めた。算出式は以下の通りである。

[数1]

$$\text{メタノール転化率}[\%] = \frac{\left(\frac{\text{MeOH}_{area}}{\text{C}_6\text{H}_{14}area}\right)_{\text{反応前}} - \left(\frac{\text{MeOH}_{area}}{\text{C}_6\text{H}_{14}area}\right)_{\text{反応後}}}{\left(\frac{\text{MeOH}_{area}}{\text{C}_6\text{H}_{14}area}\right)_{\text{反応前}}} \times 100$$

$$\text{選択率}[\%] = \frac{\text{各物質の生成量}}{\text{全生成量}} \times 100$$

式中の $\left(\frac{\text{MeOH}_{area}}{\text{C}_6\text{H}_{14}area}\right)_{\text{反応前}}$ は反応前のヘキサン面積に対するメタノール面積の比
 $\left(\frac{\text{MeOH}_{area}}{\text{C}_6\text{H}_{14}area}\right)_{\text{反応後}}$ は反応後のヘキサン面積に対するメタノール面積の比

[0061] 触媒として、実施例1ではCeO₂/ZSM-5触媒を用い、比較例1ではZSM-5触媒を用いた。6時間の反応での平均のメタノール転化率と、6時間の反応での各生成物の選択率の平均を、下記表1に示す。表1より、CeO₂/ZSM-5触媒を用いた実施例1では、メタノール転化率が高く、また酸化セリウムを担持していないZSM-5触媒を用いた比較例1に比べてブテンの選択率が顕著に高かった。

[0062] [表1]

	メタノール転化率(%)	選択率(%)						
		C2成分	C3H6	C3H8	C4H8	C4H10	C5成分	その他
比較例1 ZSM-5	95.4	5.8	14.7	5.4	11.0	29.2	25.0	8.9
実施例1 CeO ₂ /ZSM-5	100	3.5	34.7	1.1	22.5	6.8	24.9	6.5

[0063] [第2実施例]

ZSM-5触媒、3%Fe₂O₃/ZSM-5触媒および5%Fe₂O₃/ZSM-5触媒について、MTO反応による触媒性能評価試験を行った。

[0064] 詳細には、触媒として、実施例2では3%Fe₂O₃/ZSM-5触媒を用い、実施例3では5%Fe₂O₃/ZSM-5触媒を用い、比較例2ではZSM-5触媒を用いた。触媒量は0.5gとし、その他は第1実施例と同様に

して、メタノール転化率と各生成物の選択率を求めた。

[0065] 結果は下記表2に示すとおりであり、ZSM-5に酸化鉄を担持した触媒を用いた実施例2～3では、メタノール転化率が高く、また酸化鉄を担持していないZSM-5触媒を用いた比較例2に比べてブテンの選択率が高かった。

[表2]

	メタノール転化率(%)	選択率(%)						
		C2成分	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C5成分	その他
比較例2 ZSM-5	95.4	5.8	14.7	5.4	11.0	29.2	25.0	8.9
実施例2 3%Fe ₂ O ₃ /ZSM-5	99.8	3.3	43.7	0.7	22.7	3.5	14.0	12.2
実施例3 5%Fe ₂ O ₃ /ZSM-5	100	3.2	37.8	0.8	25.8	5.2	16.8	10.2

[0066] [第3実施例]

MCM-22触媒、5%CeO₂/MCM-22触媒、10%CeO₂/MCM-22触媒、3%Fe₂O₃/MCM-22触媒、5%Fe₂O₃/MCM-22触媒および3%Fe₃O₄/MCM-22触媒について、MTO反応による触媒性能評価試験を行った。

[0067] 詳細には、触媒として、実施例4では5%CeO₂/MCM-22触媒を用い、実施例5では10%CeO₂/MCM-22触媒を用い、実施例6では3%Fe₂O₃/MCM-22触媒を用い、実施例7では5%Fe₂O₃/MCM-22触媒を用い、実施例8では3%Fe₃O₄/MCM-22触媒を用い、比較例3ではMCM-22触媒を用い、その他は第1実施例と同様にして、メタノール転化率と各生成物の選択率を求めた。

[0068] 結果は下記表3に示すとおりであり、MCM-22に酸化セリウムや酸化鉄を担持した触媒を用いた実施例4～8では、メタノール転化率が高く、またこれらの金属酸化物を担持していないMCM-22触媒を用いた比較例3に比べて、ブテンの選択率が高かった。

[0069] [表3]

	メタノール転化率(%)	選択率(%)						
		C2成分	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C5成分	その他
比較例3 MCM-22	100	6.2	10.9	9.4	4.9	27.2	35.8	5.6
実施例4 5%CeO ₂ /MCM-22	100	6.7	13.7	8.2	8.8	23.8	35.8	3.0
実施例5 10%CeO ₂ /MCM-22	100	7.8	20.3	7.6	13.1	17.8	24.8	8.6
実施例6 3%Fe ₂ O ₃ /MCM-22	100	5.0	22.3	3.1	14.0	11.7	35.1	8.8
実施例7 5% Fe ₂ O ₃ /MCM-22	100	4.9	28.5	3.2	19.8	11.4	25.7	6.5
実施例8 3%Fe ₃ O ₄ /MCM-22	100	5.7	26.6	4.4	18.9	13.1	24.2	7.1

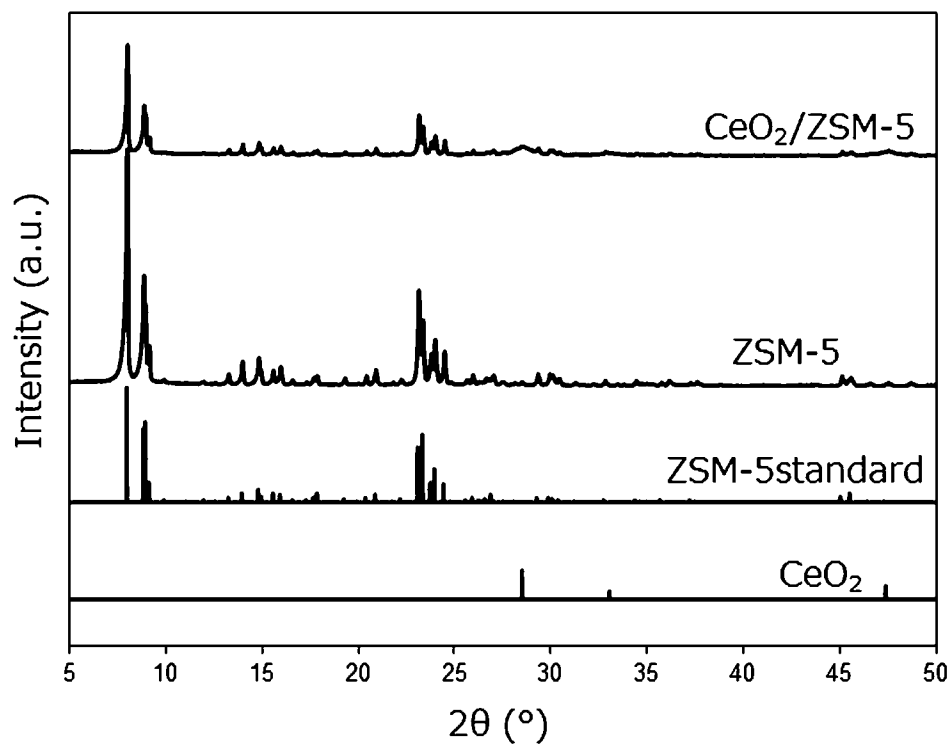
[0070] 以上、本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これら実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその省略、置き換え、変更などは、発明の範囲や要旨に含まれると同様に、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれるものである。

請求の範囲

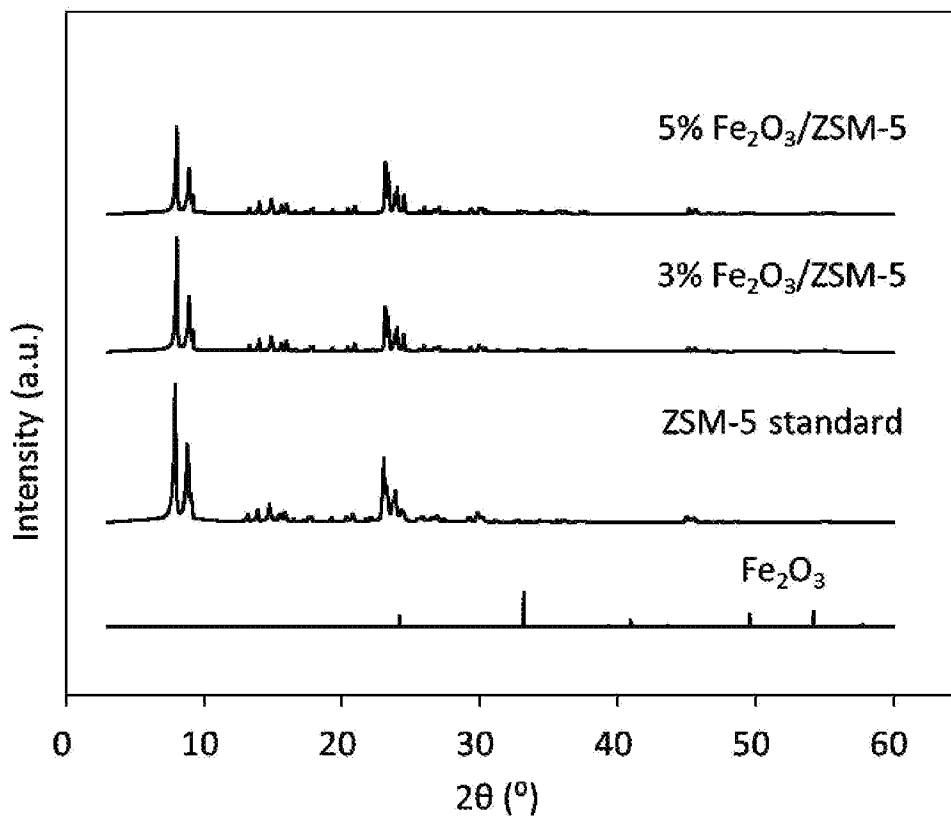
- [請求項1] 酸素10員環からなる細孔を有しチャンネル構造が2次元以上であるゼオライトに酸化セリウムおよび酸化鉄からなる群から選択される少なくとも1種の金属酸化物を担持した触媒の存在下で、メタノールを軽質オレフィンに変換することを含む、軽質オレフィンの製造方法。
- [請求項2] 前記ゼオライトがZSM-5およびMCM-22からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の軽質オレフィンの製造方法。
- [請求項3] 前記触媒が前記ゼオライトに酸化セリウムを担持した触媒を含み、前記酸化セリウムがCeO₂およびCe₂O₃からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1または2に記載の軽質オレフィンの製造方法。
- [請求項4] 前記触媒が前記ゼオライトに酸化鉄を担持した触媒を含み、前記酸化鉄がFe₂O₃、Fe₃O₄およびFeOからなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の軽質オレフィンの製造方法。
- [請求項5] 前記触媒が、CeO₂/ZSM-5、Fe₂O₃/ZSM-5、CeO₂/MCM-22、Fe₂O₃/MCM-22およびFe₃O₄/MCM-22からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の軽質オレフィンの製造方法。
- [請求項6] 前記ゼオライトにおけるアルミニウム元素に対するケイ素元素のモル比Si/Alが10～400である、請求項1～5のいずれか1項に記載の軽質オレフィンの製造方法。
- [請求項7] 前記触媒における前記金属酸化物の担持量が金属元素換算で1～20質量%である、請求項1～6のいずれか1項に記載の軽質オレフィンの製造方法。
- [請求項8] 前記軽質オレフィンが、プロピレン及びブテンからなる群から選択

される少なくとも1種を含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の軽質オレフィンの製造方法。

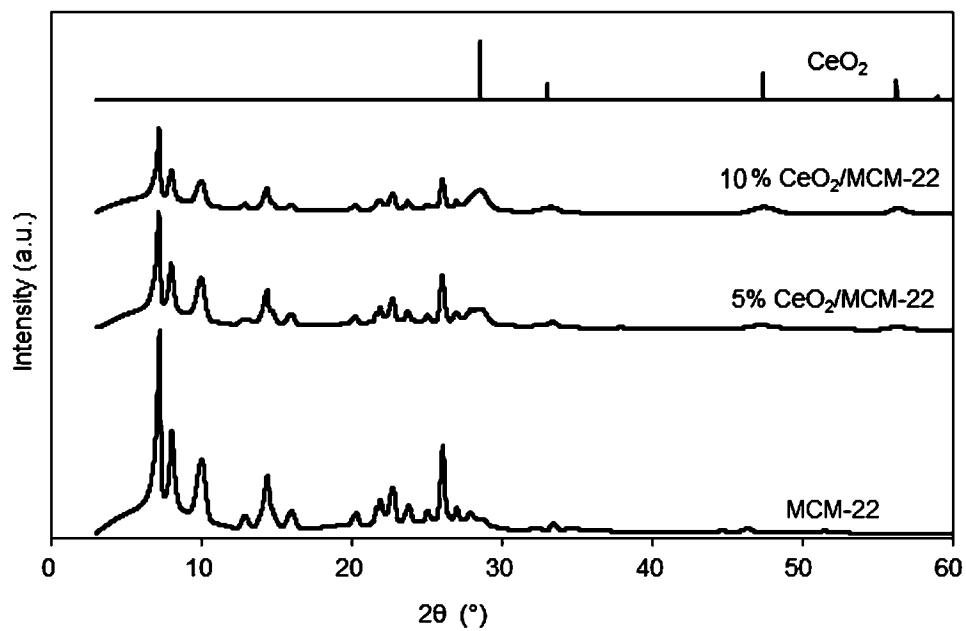
[圖1]



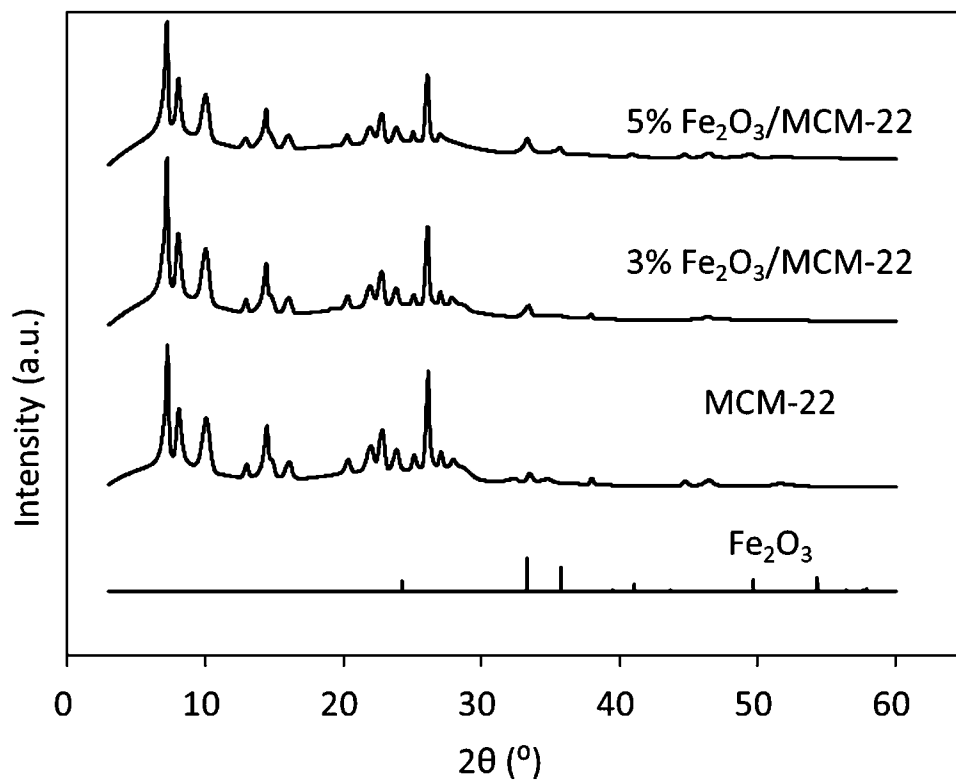
[圖2]



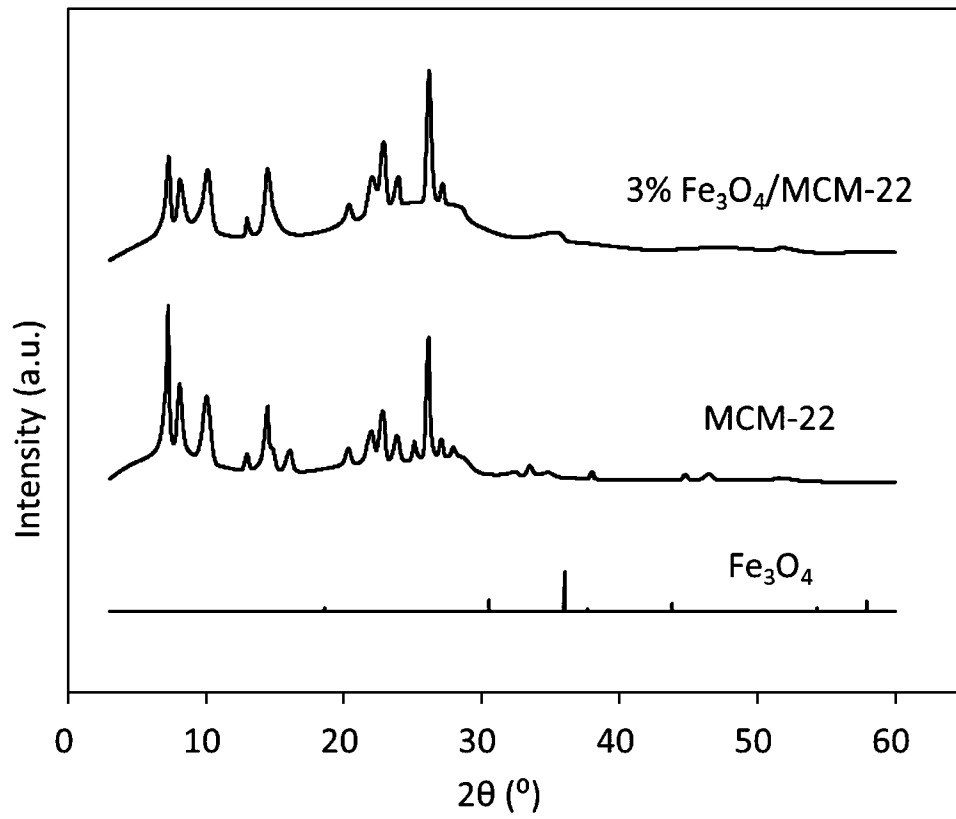
[Fig. 3]



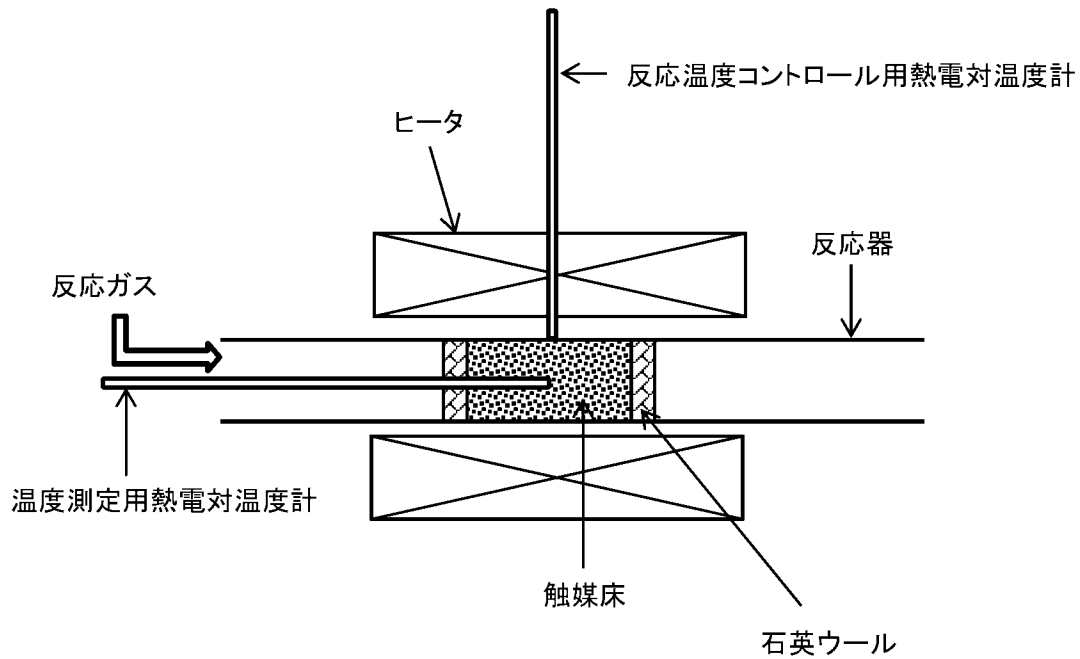
[Fig. 4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/039470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 C07C 1/24(2006.01)i; C07C 11/06(2006.01)i; C07C 11/08(2006.01)i; B01J 29/40(2006.01)n; B01J 29/46(2006.01)n; B01J 29/70(2006.01)n; B01J 29/76(2006.01)n; C07B 61/00(2006.01)n
 FI: C07C1/24; C07C11/06; C07C11/08; B01J29/40 Z; B01J29/46 Z; B01J29/70 Z; B01J29/76 Z; C07B61/00 300
 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)
 C07C1/00-1/36; C07C11/00-11/30; B01J29/00-29/90; C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009/0326299 A1 (SUD-CHEMIE AG) 31 December 2009 (2009-12-31) claims, paragraphs [0011]-[0063], examples	1-8
Y	claims, paragraphs [0011]-[0063], examples	2, 5
X	CN 101279281 A (SINOPEC) 08 October 2008 (2008-10-08) claims, examples	1-3, 5-8
Y	claims, examples	2, 5
X	CN 101234353 A (FARSIGHTED SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 06 August 2008 (2008-08-06) claims, examples	1-3, 5-8
Y	claims, examples	2, 5

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 16 December 2020 (16.12.2020)	Date of mailing of the international search report 28 December 2020 (28.12.2020)
--------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/039470

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-508632 A (SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION (SABIC)) 10 April 2014 (2014-04-10) claims, paragraph [0019], examples	1-2, 4-8
Y	claims, paragraph [0019], examples	2, 5
Y	JP 2017-507773 A (BASF SE) 23 March 2017 (2017-03-23) claims, paragraphs [0019]-[0022], examples	2, 5
Y	JP 2002-510660 A (MOBIL OIL CORPORATION) 09 April 2002 (2002-04-09) claims, paragraph [0015], examples	2, 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/039470

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 2009/0326299 A1	31 Dec. 2009	CN 101500966 A DE 102006037314 A1 EP 2054358 A1 RU 2009108303 A WO 2008/017529 A1 ZA 200900504 A	
CN 101279281 A	08 Oct. 2008	(Family: none)	
CN 101234353 A	06 Aug 2008	(Family: none)	
JP 2014-508632 A	10 Apr. 2014	US 2013/0217939 A1 claims, paragraph [0019], examples CN 103402632 A CN 106588529 A EA 201300523 A1 EP 2635376 A1 KR 10-2014-0052923 A SG 189455 A1 WO 2012/059191 A1	
JP 2017-507773 A	23 Mar. 2017	US 2016/0310934 A1 claims, paragraphs [0017]-[0020], examples AU 2014368547 A CA 2934153 A1 CN 105828937 A EP 3083045 A1 RU 2016129499 A TW 201529162 A WO 2015/091832 A1 ZA 201603841 B	
JP 2002-510660 A	09 Apr. 2002	US 6048816 A claims, column 2, line 66 to page 3, line 2, examples AR 15265 A1 AU 3379599 A AU 764570 B BR 9909460 A CA 2327688 A1 EP 1073614 A1 ID 29381 A MX PA00009796 A NO 20005020 L WO 1999/051549 A1	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C07C 1/24(2006.01)i; C07C 11/06(2006.01)i; C07C 11/08(2006.01)i; B01J 29/40(2006.01)n; B01J 29/46(2006.01)n; B01J 29/70(2006.01)n; B01J 29/76(2006.01)n; C07B 61/00(2006.01)n FI: C07C1/24; C07C11/06; C07C11/08; B01J29/40 Z; B01J29/46 Z; B01J29/70 Z; B01J29/76 Z; C07B61/00 300</p>																													
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C07C1/00-1/36; C07C11/00-11/30; B01J29/00-29/90; C07B61/00</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																			
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																												
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年																												
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年																												
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 2009/0326299 A1 (SUD-CHEMIE AG) 31.12.2009 (2009 - 12 - 31) Claims, [0011]-[0063], Examples</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>Claims, [0011]-[0063], Examples</td> <td>2,5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 101279281 A (SINOPEC) 08.10.2008 (2008 - 10 - 08) 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>1-3,5-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>特許請求の範囲, 実施例</td> <td>2,5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 101234353 A (FARSIGHTED SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 06.08.2008 (2008 - 08 - 06) 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>1-3,5-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>特許請求の範囲, 実施例</td> <td>2,5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2014-508632 A (サウディ ペーシック インダストリーズ コーポレイション) 10.04.2014 (2014 - 04 - 10) 特許請求の範囲, [0019], 実施例</td> <td>1-2,4-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>特許請求の範囲, [0019], 実施例</td> <td>2,5</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	US 2009/0326299 A1 (SUD-CHEMIE AG) 31.12.2009 (2009 - 12 - 31) Claims, [0011]-[0063], Examples	1-8	Y	Claims, [0011]-[0063], Examples	2,5	X	CN 101279281 A (SINOPEC) 08.10.2008 (2008 - 10 - 08) 特許請求の範囲, 実施例	1-3,5-8	Y	特許請求の範囲, 実施例	2,5	X	CN 101234353 A (FARSIGHTED SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 06.08.2008 (2008 - 08 - 06) 特許請求の範囲, 実施例	1-3,5-8	Y	特許請求の範囲, 実施例	2,5	X	JP 2014-508632 A (サウディ ペーシック インダストリーズ コーポレイション) 10.04.2014 (2014 - 04 - 10) 特許請求の範囲, [0019], 実施例	1-2,4-8	Y	特許請求の範囲, [0019], 実施例	2,5
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																											
X	US 2009/0326299 A1 (SUD-CHEMIE AG) 31.12.2009 (2009 - 12 - 31) Claims, [0011]-[0063], Examples	1-8																											
Y	Claims, [0011]-[0063], Examples	2,5																											
X	CN 101279281 A (SINOPEC) 08.10.2008 (2008 - 10 - 08) 特許請求の範囲, 実施例	1-3,5-8																											
Y	特許請求の範囲, 実施例	2,5																											
X	CN 101234353 A (FARSIGHTED SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 06.08.2008 (2008 - 08 - 06) 特許請求の範囲, 実施例	1-3,5-8																											
Y	特許請求の範囲, 実施例	2,5																											
X	JP 2014-508632 A (サウディ ペーシック インダストリーズ コーポレイション) 10.04.2014 (2014 - 04 - 10) 特許請求の範囲, [0019], 実施例	1-2,4-8																											
Y	特許請求の範囲, [0019], 実施例	2,5																											
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																													
<p>国際調査を完了した日</p> <p>16.12.2020</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>28.12.2020</p>																											
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>山本 昌広 4H 9280</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>																											

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2017-507773 A (ピーイーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 23.03.2017 (2017 - 03 - 23) 特許請求の範囲, [0019]-[0022], 実施例	2, 5
Y	JP 2002-510660 A (モービル・オイル・コーポレーション) 09.04.2002 (2002 - 04 - 09) 特許請求の範囲, [0015], 実施例	2, 5

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/039470

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2009/0326299 A1	31.12.2009	CN 101500966 A DE 102006037314 A1 EP 2054358 A1 RU 2009108303 A WO 2008/017529 A1 ZA 200900504 A	
CN 101279281 A	08.10.2008	(ファミリーなし)	
CN 101234353 A	06.08.2008	(ファミリーなし)	
JP 2014-508632 A	10.04.2014	US 2013/0217939 A1 Claims, [0019], Examples CN 103402632 A CN 106588529 A EA 201300523 A1 EP 2635376 A1 KR 10-2014-0052923 A SG 189455 A1 WO 2012/059191 A1	
JP 2017-507773 A	23.03.2017	US 2016/0310934 A1 Claims, [0017]-[0020], Examples AU 2014368547 A CA 2934153 A1 CN 105828937 A EP 3083045 A1 RU 2016129499 A TW 201529162 A WO 2015/091832 A1 ZA 201603841 B	
JP 2002-510660 A	09.04.2002	US 6048816 A Claims, 第2欄第66行-第3頁 第2行, Examples AR 15265 A1 AU 3379599 A AU 764570 B BR 9909460 A CA 2327688 A1 EP 1073614 A1 ID 29381 A MX PA00009796 A NO 20005020 L WO 1999/051549 A1	