

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6797196号  
(P6797196)

(45) 発行日 令和2年12月9日 (2020. 12. 9)

(24) 登録日 令和2年11月19日 (2020. 11. 19)

(51) Int. Cl.	F I
<b>B O 1 J 35/04 (2006. 01)</b>	B O 1 J 35/04 3 1 1 Z
<b>B O 1 J 37/08 (2006. 01)</b>	B O 1 J 37/08
<b>B O 1 J 29/40 (2006. 01)</b>	B O 1 J 29/40 M
<b>B 2 8 B 1/30 (2006. 01)</b>	B 2 8 B 1/30
<b>C O 7 C 11/04 (2006. 01)</b>	C O 7 C 11/04

請求項の数 15 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-517326 (P2018-517326)	(73) 特許権者	514195481
(86) (22) 出願日	平成28年9月30日 (2016. 9. 30)		フェート・エンフェー (フレームス・イン ンステリング・フーア・テクノロジー・ オンダーゾエク・エンフェー)
(65) 公表番号	特表2018-535820 (P2018-535820A)		ベルギー・B-2400・モル・ブーレタ ング・200
(43) 公表日	平成30年12月6日 (2018. 12. 6)	(73) 特許権者	518108988
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/073443		ユニベルシテイ・アントウェルペン
(87) 国際公開番号	W02017/055565		ベルギー・B-2000・アントウェルベ ン・プリンストラート・13
(87) 国際公開日	平成29年4月6日 (2017. 4. 6)	(74) 代理人	100108453
審査請求日	令和1年9月20日 (2019. 9. 20)		弁理士 村山 靖彦
(31) 優先権主張番号	15187788.3	(74) 代理人	100110364
(32) 優先日	平成27年9月30日 (2015. 9. 30)		弁理士 実広 信哉
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒組成物及びそれからなる構造体

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

バルク触媒構造体の組み立て方法であって、

セラミック材料を含む組成物を成形してグリーン構造体を得るステップであって、前記セラミック材料が触媒材料と第一及び第二無機バインダとを含み、前記成形するステップが、前記組成物の懸濁液、スラリー、又はペーストを準備し、前記グリーン構造体を得るために前記懸濁液、スラリー、又はペーストを成形するステップを備え、前記成形するステップが、三次元ファイバー堆積によって前記懸濁液、スラリー、又はペーストをファイバーとして押し出すステップを備え、

前記ファイバーが層状ネットワークを形成し、

前記触媒材料はゼオライトを含み、

前記セラミック材料における前記第一及び第二無機バインダの合計量が、形成された触媒構造体の全固体重量による 10 重量% から 50 重量% の間に含まれ、

前記第一無機バインダがベントナイトであり前記第二無機バインダがコロイド状シリカであるか、又は、前記第一無機バインダがコロイド状シリカであり前記第二無機バインダがリン酸アルミニウムである、ステップと、

前記グリーン構造体を乾燥及びか焼してバルク触媒構造体を得るステップであって、前記構造体はモノリシックであり、流れ方向に延在する長さを有する第一チャンネルと、半径方向に延在する長さを有する第二チャンネルとを備え、前記半径方向は前記流れ方向と直交しており、前記第一チャンネル及び前記第二チャンネルは流体連結しているステップと、を備

10

20

える方法。

【請求項 2】

前記ファイバーが離間されており、前記ファイバー間に第一及び／又は第二チャンネルを画定する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記層状ネットワークは交互の層を備え、前記成形するステップは互いに斜めの前記交互の層にファイバーを配置するステップを備える、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

互いに直交する前記交互の層に前記ファイバーを配置するステップを備える、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記交互の層のそれぞれにおいて前記ファイバーが互いに平行である、請求項 3 又は 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記交互の層が、第一の交互層と第二の交互層とを備え、前記第一の交互層の連続物におけるファイバーの配置が整列されており、前記第二の交互層の連続物におけるファイバーの配置が整列されている、請求項 3 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記交互の層が第一の交互層と第二の交互層とを備え、互いに整列された第一の交互層の連続物に前記ファイバーを配置するステップと、第二の交互層の連続物にファイバーを千鳥状に配置するステップとを備える、請求項 3 から 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

前記ファイバーが直線状である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記第一及び第二無機バインダに対する触媒材料の比が、重量で 85 / 15 から 65 / 35 の間に含まれている、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記第一チャンネルが直線状である、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記第一チャンネルが蛇行している、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記第二チャンネルが直線状である、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

メタノールからオレフィンへの反応のための、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法によって得ることが可能なバルク触媒構造体の使用。

【請求項 14】

前記層状ネットワークの前記ファイバーが 0.1 mm ~ 2 mm の直径を有する、請求項 13 に記載のバルク触媒構造体の使用。

【請求項 15】

約 303 K で、窒素フロー中の 0.04 m / 秒の表面気体速度において、0.3 bar / m 以下の圧力降下を前記バルク触媒構造体<sub>が</sub>示す、請求項 13 又は 14 に記載のバルク触媒構造体の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は触媒組成物、それからなる触媒構造体、及びその使用に関する。

【0002】

特に、本発明は、優れた機械特性、物理化学特性、及び触媒特性を有する（固有の）触媒構造体、並びにその使用に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

## 【0003】

産業界では、触媒は充填層ペレットの形態で一般的に使用されているが、これらのペレットは物質（質量、mass）及び熱伝達の制限に苦しむことがある。これらの制限を減らすために、ペレットのサイズが減らされ得り、これを通して触媒床にわたる（望まれない）圧力降下が増えることになる。

## 【0004】

当技術分野では、フォームまたはハニカム等の不活性構造化支持材料を薄い活性触媒コーティングと組み合わせて、構造化マクロポーラス触媒が研究されてきた。一般的に、不活性支持体の表面上に適用された、そのような薄い触媒材料のコーティングは、圧力降下を著しく低下させ、良好な物質及び熱伝達特性を示す。しかし、これらの従来のマクロポーラス構造化触媒の一つの大きな欠点は、反応器容積当たりの限られた触媒量である。

10

## 【0005】

興味深い代替は、自立モノリシック触媒とも呼ばれる、バルク又は固有の触媒構造体であり、活性触媒成分がモノリス構造へと取り込まれている。このように、反応器内の比較的小さな容積が不活性支持材料によって失われる。反対に、自立モノリシック触媒を用いることによって、大量の触媒材料を反応器内に均一に導入することができる。

## 【0006】

モノリシック構造の合成のために当技術分野では様々な方法が利用可能であるが、最終的な触媒構造体は活性触媒サイトの良好なアクセス可能性のために高い気孔率を有する必要があるので、全ての方法をバルク触媒構造体の合成用に適用できるわけではない。

20

## 【0007】

触媒モノリスを成形するために最も一般的に用いられる方法は、押出しである。スラリー含有ゼオライトモノリスの直接押出しが、例えばAranzabal著、Chem. Eng. J.、162巻、2010年、415頁やZamanian著、Appl. Catal. A Gen.、385巻、2010年、214頁等に、自立ゼオライトハニカムを製造する一方法として、当技術分野で既に記述されている。フォーム形成のためのテンプレート法等の他の方法も使用することができる（Y.-J. Lee著、Catal. Letters、129巻、2009年、408頁）。

## 【0008】

当技術分野で既に知られた方法及び自立モノリシック触媒は、より従来的な（コートされた）触媒構造体の不都合を克服することを目指しているにもかかわらず、欠点は、これらの構造が依然として、メタノール オレフィン（MTO）反応等の高発熱反応において制限された物質及び熱伝達特性を示すことである。更に、壁の厚さと構造の気孔率とがこの種の反応の選択性に影響を与えるであろうことをモデル研究が示唆している（W. Guo著、Fuel Process. Technol.、2012年、6及びW. Guo著、Chem. Eng. J.、207-208巻、2012年、734頁）。

30

## 【0009】

更に、十分に多孔性であるという要求に続いて、バルク触媒構造体は良好な機械的強度を有する必要もある。しかし、当技術分野で既に知られたバルク触媒構造体は、その気孔率又はその機械的強度のいずれかが低いという問題を有することがしばしばある。

40

## 【0010】

US2011/0237426は、複数のゼオライト粒子を無機バインダ材料及び有機バインダと混合してゼオライト原料を準備する混合ステップと、ゼオライト原料を押し出して形成されたゼオライト物品を得る形成ステップと、形成されたゼオライト物品を焼成してゼオライト構造体を準備する焼成ステップとを備える、ゼオライト構造体の製造方法を開示している。この文献で使用された無機バインダ材料はークラスの無機バインダを含む、即ち、無機バインダ材料は、酸性シリカゾル、アルミナでコートされたシリカ粒子を含むシリカゾル、カチオン性シリカゾル、糸状シリカ粒子を含むシリカゾル及び複数の球状シリカ粒子が互いに結合された形状を有するシリカ粒子を含むシリカゾルからなる群から選択された少なくとも1種のシリカゾルを含む。また、ゼオライト原料において、ゼオ

50

ライト粒子と無機バインダ材料との合計に対する有機バインダの含有割合は低すぎるべきではない、というのも、形成されたゼオライト物品の粘度が高くなりすぎてしまい、形成されたゼオライト物品が押し出し形成できないからである。上記有機バインダの含有割合は高くなりすぎるべきでもない、というのも、ゼオライト構造体の気孔率が高くなり、構造体の強度が低下するからである。更に、上記混合ステップで準備されたゼオライト原料は所定の形状で、例えば膜状形状、板状形状、チューブ形状、又はハニカム形状で押し出される。ハニカム形状のゼオライト構造体を押し出すことは、その上に触媒がウォッシュコートされた（例えばコージライト等のセラミック材料からなる）ハニカムと比べて、比較的低い圧力降下を有することが報告されている。更に、比較的多量の触媒をゼオライト構造体上に担持することができる。開示された方法を用いることで、優れた機械的強度を有するゼオライト構造体を製造することができるが、この構造体が壊れるのを防ぐために押し出されたハニカムゼオライト構造の外周全体を囲むように外周壁を配置するのが好ましいと記述されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】US2011/0237426

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】Aranzabal著、Chem. Eng. J.、162巻、2010年、415頁

20

【非特許文献2】Zamaniyan著、Appl. Catal. A Gen.、385巻、2010年、214頁

【非特許文献3】Y.-J. Lee著、Catal. Letters、129巻、2009年、408頁

【非特許文献4】W. Guo著、Fuel Process. Technol.、2012年、6

【非特許文献5】W. Guo著、Chem. Eng. J.、207-208巻、2012年、734頁

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

当技術分野で既に払われた努力にもかかわらず、改善した機械的特性並びに触媒特性を有する多孔性な（固有の）触媒構造体を提供することへの必要性が依然として存在する。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本願発明の態様は、改善した触媒組成物と、それからなる（固有の）触媒構造体とを提供することを想定し、それは従来技術の触媒構造体の不都合を克服する。

【0015】

従って、本発明の態様は、そのような触媒組成物と、従来技術の触媒構造体と比べて改善した機械的特性及び物理化学的特性を有する、それからなる（固有の）触媒構造体とを提供することを想定する。

40

【0016】

本発明の態様は、そのような触媒組成物と、従来技術の触媒構造体と比べて改善した機械的特性及び触媒特性（即ち、構造中における活性触媒成分の改善した有効性）を有する、それからなる（固有の）触媒構造体とを提供することを想定する。

【0017】

本発明の態様によると、従って、添付の特許請求の範囲に記載された通り、（固有の又はバルクの）触媒構造体を組み立てる（又は製造する）方法が提供される。この方法は、組成物を成形してグリーン構造体（a green structure）を得るステッ

50

ブを備える。粉などの乾燥組成物、（押出し可能な）スラリー、懸濁液、又はペーストであり得る組成物は、セラミック材料を備える。セラミック材料は触媒材料と、第一及び第二無機バインダとを備える。初期強度を与えるために任意的に乾燥され得るグリーン構造体は焼成されてバルク触媒構造体を得る。

#### 【0018】

本発明の別の態様によると、添付の特許請求の範囲に記載された通り、バルク又は固有の触媒構造体が提供される。バルク触媒構造体は、先行する段落で記述された方法を通して得ることができるものである。

#### 【0019】

一態様によると、バルク触媒構造体は無機化合物からなる。バルク触媒構造体は、有利に、有機化合物を含まない。

#### 【0020】

別の態様によると、バルク触媒構造体はモノリシックであり、流れ方向に延在する長さを有する第一チャンネルと半径方向に延在する長さを有する第二チャンネルとを備える。流れ方向と半径方向は、有利に、直交する方向である。半径方向は任意の方向でよく、流れ方向と交差する平面に配置された円弧方向でもよく、有利に、流れ方向と直交する。第一チャンネル及び第二チャンネルは流体連結している。

#### 【0021】

有利に、バルク触媒構造体は、バルク触媒構造体をもたらす層状ネットワークを形成するファイバーを備える。0.1 mmから2 mmの範囲の直径を有してよいファイバーが、有利に層状に配置され、第一及び/又は第二チャンネルに沿って延在する。層内のファイバーは、有利に離間され、連続したファイバー間にチャンネルを形成する。連続層のファイバーは、有利に30°から150°の角度、有利に45°から135°、有利に60°から120°の角度で、互いに斜めに配向された軸を有利に有する。層状ネットワークは、有利に、層の繰り返しスタックの同一なものを積層することによって得られる周期的構造体である。繰り返しスタックは、相互に斜めの方向に沿って配向したファイバーを有する複数の層を備えることができる。連続する層のファイバーが互いに直交して配置される場合、交互の層を備える繰り返しスタックが得られる。各交互の層の連続層は、それらのファイバーを整列して有することができる。この場合、繰り返しスタックは二層からなり、構造体は積層方向に直線状のチャンネルを有することになる。代替的に、二つの交互の層の少なくとも一つの連続層は、交互の層の連続層間でファイバーがジグザグに配列されるように配置され得る。この場合、積層方向にジグザグのチャンネルを得ることができる。更に代替的に、又は追加的に、触媒構造体にわたってファイバー間の気孔率は徐々に変化し、いわゆる勾配構造を得る。また別の代替は、前の層と比べて数度だけ後続の層を回転させることであり、らせん状のチャンネルを有するいわゆる回転構造を得る。

#### 【0022】

上記態様によるバルク触媒構造体、特に相互接続された第一及び第二チャンネルは、比較的オープンな構造、従ってアクセス容易な構造を特徴とし、結果として反応器を通る圧力降下が比較的小さくなる。その結果、反応器を通る試薬の流れが増加し、触媒の重量当たりの変換が高まることになる。更に、よりオープンな構造は試薬の流れと（それを通して試薬の流れが拡散又は通過する）触媒構造体との間の熱伝達を改善することによって、構造体にわたってホットスポットの形成を防ぎ、今度はコーキング等の副反応を最小化する。加えて、上記方法を用いることによって、より均一な幾何学的形状が得られるようにバルク触媒構造体の幾何学的形状を、より上手く制御することができる。これによって触媒構造体を通る試薬の均一な流れが可能となり、これによって温度差や副反応を導きうる局所的な密度差を防ぎ、結果として今度は選択性が低下する。従って本態様に係るバルク触媒構造体は、熱及び/又は物質伝達の制限が重要である反応（例えば、高発熱反応）における使用に対して有利である。

#### 【0023】

本発明の態様に係る触媒構造体中で二種類の無機バインダを混合することは相乗効果、

10

20

30

40

50

即ち、二つの異なるバインダの使用と触媒構造中におけるそれらの相互作用との組み合わせ効果を提供し、最終構造体における所望の特性を達成するのに有益である。特に、一つの触媒構造体中における二種類の無機バインダを混合することは、本発明で記述した通り、製造中の材料の挙動、並びに最終構造体の機械的強度、安定性、気孔率、比表面積、及び酸性度等の機械的及び物理化学的特性に有益な影響を有する。

【0024】

本発明の態様に係る触媒構造体は、従って、物質及び熱伝達特性を改善し、それ故、従来技術の触媒構造体と比べて触媒の活性、選択性、及び安定性を向上する。

【0025】

本発明の他の態様によると、添付の特許請求の範囲に記載された通り、本発明の構造体の使用が提供される。

10

【0026】

本発明の態様は、高い物質及び／若しくは熱伝達特性、混合効率（例えば、気体／液体、又は液体／液体システム）、並びに／又は比較的低い圧力降下が必要とされる、触媒用途、イオン交換用途、並びに他の用途に使用されてよい。

【0027】

本発明では、異なる二種類の無機バインダを使用することの、メタノールのオレフィンへの変換におけるZSM-5構造化触媒の安定性及び選択性に対する影響（相乗効果）が示された。メタノールからオレフィンへの反応の安定性及び選択性への、本発明の態様に係る触媒システムの物質及び熱伝達特性の影響が実証された。本発明の態様に係る触媒の巨視的構造の最適化は、触媒プロセスの選択性及び安定性の改善をもたらす。

20

【0028】

本発明の有利な態様が従属項に記載される。

【0029】

本発明の態様は、添付図面を参照して、更に詳細に記述される。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】直線状のチャンネルを有する本発明の実施形態の3DFD構造体の写真である（1-1構造）。

【図2】本発明のロボキャストされた二成分バインダベントナイト／シリカ触媒構造体の3D-CTスキャンイメージである。

30

【図3】ロボキャストされた単一バインダ（ベントナイト、シリカ、又はリン酸アルミニウム）が結合した、触媒材料としてゼオライトZSM-5に基づくゼオライト構造（比較例）のNH<sub>3</sub>-TPDプロファイルを示す図である。ZSM-5のNH<sub>3</sub>-TPDプロファイルも示されている。

【図4】ロボキャストされた二成分バインダ（ベントナイト／シリカ、シリカ／リン酸アルミニウム、又はベントナイト／リン酸アルミニウム）が結合した、触媒材料としてゼオライトZSM-5に基づく本発明のゼオライト構造のNH<sub>3</sub>-TPDプロファイルを示す図である。ZSM-5のNH<sub>3</sub>-TPDプロファイルも示されている。

【図5】本発明の異なる二成分バインダ触媒についての生産時間の関数としてのメタノールのオレフィンへの変換率を示す図である（65wt%のZSM-5／35wt%の二成分バインダ、450）。

40

【図6】異なる単一バインダ触媒についての生産時間の関数としてのメタノールのオレフィンへの変換率を示す図である（65wt%のZSM-5／35wt%の単一バインダ、450）（比較例）。

【図7】異なるファイバー直径を有する構造体についての生産時間の関数としてのメタノールの変換率を示す図である（65wt%のZSM-5／35wt%のシリカ／AlPO<sub>4</sub>、450）。

【図8】異なる気孔率を有する構造体についての生産時間の関数としてのメタノールの変換率を示す図である（65wt%のZSM-5／35wt%のシリカ／AlPO<sub>4</sub>、450）。

50

0 )。

【図9】1-1 3DFD正方構造体(図9A及び9B)；1-3 3DFD面心構造体(図9C及び9D)の光学顕微鏡像であり、図9A、9Cと図9Bと9Dに、それぞれ構造体の側面図と上面図とが示されている。

【図10】異なるアーキテクチャを有する本発明の二成分バインダシリカ/リン酸アルミニウムZSM-5触媒についての生産時間の関数としてのメタノールのオレフィンへの変換率を示す図である(65wt%のZSM-5/35wt%の二成分バインダ、450)。

【発明を実施するための形態】

【0031】

本発明の態様によると、触媒組成物と、それからなる(固有の)触媒構造体とが提供される。

【0032】

本発明の文脈において、バルク触媒構造体又は自立モノリシック触媒とも呼ばれる固有の触媒構造体は、活性触媒成分が(モノリス)構造体へと(又は内部に)組み込まれた触媒構造体に言及する。

【0033】

本発明の文脈において、二成分バインダが結合した触媒構造体は、触媒材料と、二つの(異なる種類の)無機バインダ(の組み合わせ)(即ち、第一及び第二無機バインダ)とから組み上げられた本発明に係る(固有の)触媒構造体に言及する。本願の記述では、二成分バインダが結合した触媒構造体は、二成分バインダ構造体、二成分バインダシステム、又は二成分バインダ触媒とも呼ばれる。

【0034】

本発明の一態様において、触媒組成物はセラミック材料を含み、このセラミック材料は、触媒材料と第一及び第二無機バインダ(即ち、二つの(異なる種類の)無機バインダ(の組み合わせ))とを含む(又は、からなる)。

【0035】

本発明の別の態様では、触媒構造体は本発明の触媒組成物を含む。有利に、(固有の)触媒構造体は本発明の触媒組成物から組み上げられている。

【0036】

本発明の(固有の)触媒構造体はセラミック材料から組み上げられ(又はそれからなり)、セラミック材料は、触媒材料と第一及び第二無機バインダ(即ち、二つの(異なる種類の)無機バインダ(の組み合わせ))とを含む(又は、からなる)。

【0037】

換言すると、本発明の(固有の)触媒構造体はセラミック材料から組み上げられ(又は、からなり)、前記セラミック材料は、触媒材料と第一及び第二無機バインダ(即ち、二つの(異なる種類の)無機バインダ(の組み合わせ))とを含む(又は、からなる)。第一及び第二無機バインダは二成分バインダ組成物を形成してよい。

【0038】

より詳細には、(触媒材料の)活性触媒成分は、第一及び第二無機バインダと共に、本発明の触媒(モノリス)構造体へと(又は内部に)組み込まれる(又は製造される)。

【0039】

有利に、第一及び第二無機バインダは本発明の(固有の)触媒構造体を成形するために触媒材料に添加される。

【0040】

触媒材料に第一及び第二無機バインダを加えることによって(或いは、第一及び第二無機バインダと共に触媒材料で構造体を組み立てることによって)、本発明の形成された(固有の)触媒構造体は、(従来技術の触媒構造体と比べて)十分な、又はさらに改善された機械的特性を有する。更に、その触媒特性、即ち、構造体中の活性触媒成分の活性が、(従来技術の触媒構造体と比べて)改善される。

10

20

30

40

50

## 【0041】

本発明の文脈において、触媒又は触媒材料は、（検討中の化学反応について）触媒活性を有する（示す）材料に言及する。

## 【0042】

本発明の文脈において、固有の触媒材料は、（ゼオライト材料等の）触媒活性を元々（又は本質的に）有する（示す）材料に言及する。

## 【0043】

有利に、本発明の組成物の触媒材料は無機化合物を含む（又は無機化合物から作られる、又は無機化合物からなる）。

## 【0044】

更に有利に、触媒材料は以下を含む（又は以下からなる）。ゼオライト（ゼオライト材料、ゼオライト粒子、ゼオライト粉末）（の粒子）、アルミナ（アルミナ粒子）、活性化アルミナ、シリカ（シリカ粒子）、シリカゲル、ジルコニア、セリア（即ち、 $\text{CeO}_2$ 、セリウム（IV）酸化物、酸化セリウム、セリウム酸化物、又は二酸化セリウムとも知られている）、混合金属酸化物、活性化カーボン、カーボンモレキュラーシーブ、金属有機骨格（MOF）（を有する粒子）、又はポリオキソメタレート（POM）。

## 【0045】

本記述の文脈において、「混合金属酸化物」は、いくつかの種類の金属酸化物を含む単一で均一な組成物に言及し、この用語は当技術分野で一般的である。

## 【0046】

本記述の文脈において、「金属有機骨格」は、有機配位子に配位した金属イオン又はクラスターからなり、一次元構造、二次元構造、又は三次元構造を形成する化合物に言及し、この用語は当技術分野で一般的である。

## 【0047】

更に一層有利に、触媒材料は、ゼオライト（ゼオライト材料、ゼオライト粒子、ゼオライト粉末）、アルミナ（アルミナ粒子）、又はシリカ（シリカ粒子）を含む（又は、からなる）。

## 【0048】

最も有利に、本発明の組成物の触媒材料は、ゼオライト（又は、ゼオライト材料、ゼオライト粒子、ゼオライト粉末）を含む（又は、からなる）。

## 【0049】

本発明の組成物において、ゼオライトは、ZSM-5型ゼオライト、型ゼオライト、Y型ゼオライト、モルデナイト型ゼオライト及びフェリエライト型ゼオライトからなる群から選択された少なくとも一種のゼオライトから作られることができる。これらの種類のゼオライトの中で、ZSM-5型ゼオライト、型ゼオライト等が好ましい。

## 【0050】

触媒構造体を組み上げるのに三次元ファイバー堆積を用いる本発明の実施形態において、組成物の触媒材料はZSM-5型ゼオライトからなるのが好ましい。

## 【0051】

本発明の組成物における触媒材料としての使用のための粒子の適切な寸法を見つけることは、使用された（コロイドセラミック）成形技術に依存し、十分に当業者の活動の範囲内である。

## 【0052】

本発明の実施形態において、特に、触媒構造体を組み上げるために三次元ファイバー堆積を用いる際、ゼオライト粒子の寸法は $1\text{ }\mu\text{m} \sim 40\text{ }\mu\text{m}$ の間に含まれる。

## 【0053】

本発明の文脈において、無機バインダは、触媒材料の粒子を互いに恒久的に結合する、又は、乾燥若しくは焼成中に別の（結晶）相を形成する、無機バインダ材料に言及する。

## 【0054】

有利に、本発明の組成物の触媒材料中の（二つの）無機バインダの合計量（即ち、第一

10

20

30

40

50



及び第二無機バインダの合計量)は、10wt%～50wt%の間に含まれる。

【0055】

更に有利に、本発明の組成物中の(二つの)無機バインダ(の合計量)に対する触媒材料(の量)の割合は、無機バインダ15wt%に対して触媒材料85wt%から無機バインダ35wt%に対して触媒材料65wt%、例えば無機バインダ25wt%に対して触媒材料75wt%等である。

【0056】

本発明の文脈において、wt%(重量%)は、形成された触媒構造体の全固体重量(即ち、触媒材料及び無機バインダを含む触媒組成物の合計重量)による考慮下における成分のパーセンテージに言及する。

10

【0057】

有利に、本発明の組成物において、第一無機バインダは第一クラスの無機バインダから選択され、第二無機バインダは第二クラスの無機バインダから選択される。換言すると、第一クラスの無機バインダから選択された第一無機バインダは、第二クラスの無機バインダから選択された第二無機バインダと混合される(又は、一緒に使用される)。

【0058】

更に有利に、第一クラスの無機バインダはクレイバインダを含み(又は、からなり)、第二クラスの無機バインダは、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、コロイド状ジルコニア、コロイド状酸化イットリウム、又はコロイド状酸化スズを含む(又は、からなる)。

20

【0059】

第一クラスの無機バインダはクレイバインダでよく、第二クラスの無機バインダは、シリカ、アルミナ、ジルコニア等の無機粒子が懸濁されたコロイドでよい。

【0060】

更に一層有利に、上記クレイバインダは、ベントナイト、ナトリウムベントナイト、カルシウムベントナイト、カリウムベントナイト、カオリナイト、モンモリロナイト、スメクタイト、イライト、緑泥石、又はアタパルジャイトを含む(又は、からなる)。

【0061】

更に有利に、第一クラスの無機バインダは、ベントナイト、ナトリウムベントナイト、カルシウムベントナイト、カリウムベントナイト、カオリナイト、モンモリロナイト、スメクタイト、イライト、緑泥石、又はアタパルジャイトを含み(又は、からなり)、第二クラスの無機バインダは、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、コロイド状ジルコニア、コロイド状酸化イットリウム、コロイド状酸化スズを含む(又は、からなる)。

30

【0062】

より詳細に、第一クラスの無機バインダのいずれかから選択された第一無機バインダは、第二クラスの無機バインダのいずれかから選択された第二無機バインダと混合(又は、一緒に使用)されてよい。

【0063】

更に具体的に、第一無機バインダは、ベントナイト、ナトリウムベントナイト、カルシウムベントナイト、カリウムベントナイト、カオリナイト、モンモリロナイト、スメクタイト、イライト、緑泥石、又はアタパルジャイト(第一クラスの無機バインダ)からなる群から選択され、第二無機バインダは、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、コロイド状ジルコニア、コロイド状酸化イットリウム、コロイド状酸化スズ(第二クラスの無機バインダ)からなる群から選択される。

40

【0064】

更に一層有利に、第一無機バインダはベントナイトであり、第二無機バインダはコロイド状シリカである。

【0065】

有利に、本発明の組成物において、第一無機バインダは第一クラスの無機バインダから選択され、第二無機バインダは第三クラスの無機バインダから選択される。換言すると、

50

第一クラスの無機バインダから選択された第一無機バインダが、第三クラスの無機バインダから選択された第二無機バインダと混合（又は、一緒に使用）される。

【0066】

第一クラスの無機バインダはクレイバインダでよく、第三クラスの無機バインダは、例えば溶液中に存在するリン酸アルミニウム等の無機熱硬化性化合物を含んでよい。

【0067】

更に有利に、第一クラスの無機バインダは、ベントナイト、ナトリウムベントナイト、カルシウムベントナイト、カリウムベントナイト、カオリナイト、モンモリロナイト、スメクタイト、イライト、緑泥石、又はアタパルジャイトを含み（又は、からなり）、第三クラスの無機バインダは、リン酸アルミニウム、マグネシウム、クロムリン酸塩、アルミニウム、クロムリン酸塩、又はリン酸亜鉛を含む（又は、からなる）。

10

【0068】

より詳細に、第一クラスの無機バインダのいずれかから選択された第一無機バインダが、第三クラスの無機バインダのいずれかから選択された第二無機バインダと混合（又は、一緒に使用）されてよい。

【0069】

より具体的に、第一無機バインダは、ベントナイト、ナトリウムベントナイト、カルシウムベントナイト、カリウムベントナイト、カオリナイト、モンモリロナイト、スメクタイト、イライト、緑泥石、又はアタパルジャイト（第一クラスの無機バインダ）からなる群から選択され、第二無機バインダは、リン酸アルミニウム、マグネシウム、クロムリン酸塩、アルミニウム、クロムリン酸塩、又はリン酸亜鉛（第三クラスの無機バインダ）からなる群から選択される。

20

【0070】

更に一層有利に、第一無機バインダはベントナイトであり、第二無機バインダはリン酸アルミニウムである。

【0071】

本明細書を通して、リン酸アルミニウムは、リン酸モノアルミニウムに言及し、 $\text{AlPO}_4$ で示される。

【0072】

有利に、本発明の組成物において、第一無機バインダは第二クラスの無機バインダから選択され、第二無機バインダは第三クラスの無機バインダから選択される。換言すると、第二クラスの無機バインダから選択された第一無機バインダが、第三クラスの無機バインダから選択された第二無機バインダと混合（又は、一緒に使用）される。

30

【0073】

第二クラスの無機バインダは、シリカ、アルミナ、ジルコニア等の無機粒子が懸濁されたコロイドでよく、第三クラスの無機バインダは、例えば溶液中に存在するリン酸アルミニウム等の無機熱硬化性化合物を含んでよい。

【0074】

更に有利に、第二クラスの無機バインダは、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、コロイド状ジルコニア、コロイド状酸化イットリウム、コロイド状酸化スズを含み（又は、からなり）、第三クラスの無機バインダは、リン酸アルミニウム、マグネシウム、クロムリン酸塩、アルミニウム、クロムリン酸塩、又はリン酸亜鉛を含む（又は、からなる）。

40

【0075】

より詳細に、第二クラスの無機バインダのいずれかから選択された第一無機バインダが、第三クラスの無機バインダのいずれかから選択された第二無機バインダと混合（又は、一緒に使用）されてよい。

【0076】

より具体的に、第一無機バインダは、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、コロイド状ジルコニア、コロイド状酸化イットリウム（第二クラスの無機バインダ）及びコロイ

50

ド状酸化スズからなる群から選択され、第二無機バインダは、リン酸アルミニウム、マグネシウム クロムリン酸塩、アルミニウム クロムリン酸塩、又はリン酸亜鉛（第三クラスの無機バインダ）からなる群から選択される。

【0077】

更に一層有利に、第一無機バインダはコロイド状シリカであり、第二無機バインダはリン酸アルミニウムである。

【0078】

本発明の一態様によると、（固有の又はバルクの）触媒構造体は、上記の触媒組成物から出発して作製される。触媒組成物は成形されて、以下に記述されるようにグリーン構造体を得られる。有利に、三次元印刷技術が成形に使用される。三次元印刷技術は、粉末又は粘性ペーストに基づいてよい。任意的に乾燥されるグリーン構造体は、焼成されて（即ち、熱処理の対象とされて）、触媒構造体を得られる。

【0079】

有利に、本発明の構造体は、コロイド状セラミック成形技術によって作製される。本発明の文脈において、「コロイド状セラミック成形技術」は、触媒材料の懸濁液、スラリー又はペーストと、（一緒に）第一及び第二無機バインダとを準備することを含み、懸濁液、スラリー、又はペーストを本発明に係る構造体へと成形する成形技術に言及する。

【0080】

より有利に、本発明の実施形態において、本発明の構造体は、三次元ファイバー堆積（3DFD）によって（又は、を利用して）作製される（或いは、作られる、製造される、組み立てられる）。

【0081】

本発明のそのような実施形態に係る三次元の（固有の）触媒構造体は、触媒材料と第一及び第二無機バインダ（即ち、二つの（異なる種類の）無機バインダ（の組み合わせ））とからなるファイバーを含む（又は、からなる、又は、から組み上げられる）。

【0082】

三次元（3D）ファイバー堆積は3D印刷技術に言及し、ロボキャスト技術（又は、ロボキャスト製造方法）とも呼ばれる。ロボキャスト技術は、例えば米国特許第6,401,795号に開示されたように、当技術分野で知られた、押出しに基づくロボット堆積である。

【0083】

有利に、本発明の実施形態における三次元ファイバー堆積を利用することによって、構造体は一層毎に組み上げられ、（所定の）三次元パターン（又は、形態、形状、アーキテクチャ）に係る構造のファイバー間にネットワークを形成する。そのようにして、三次元ファイバー堆積を用いて、周期的構造体を得られる。

【0084】

本発明の実施形態における触媒材料に第一及び第二無機バインダを加えることによって（又は、第一及び第二無機バインダと一緒に触媒材料のファイバーで構造体を組み上げることによって）、ロボキャストされた（三次元の）（固有の）触媒構造体（又は、ロボキャストされたモノリス）は、（従来技術の触媒構造体と比べて）十分な又は更に改善された機械的特性と、改善した物理化学的特性とを有する。更に、本発明の実施形態におけるロボキャストされた構造体は、十分な又は更に改善された機械的特性を有し、その触媒特性、即ち構造体中の活性触媒成分の活性が、（従来技術の触媒構造体と比べて）向上することが分かった。

【0085】

三次元の（固有の）触媒構造体を製造するための本発明の実施形態で使用される3Dファイバー堆積又はロボキャスト製造方法において、追加された無機バインダは、所謂、恒久的（permanent）無機バインダである。3Dファイバー堆積又はロボキャスト製造方法中、押出物のレオロジー（流動挙動）を変えるために、（メチルセルローズ等の）一時的有機添加剤も加えられてよい。より詳細に、一時的有機添加剤は、形成された3

10

20

30

40

50

D（固有の）触媒構造体の加工特性又は形状保持特性を改善するために加えられてよく、その後、有機添加剤は形成された構造体から除去される。

【0086】

三次元の（固有の）触媒構造体を製造するための本発明の実施形態における3Dファイバー堆積又はロボキャスト製造方法における使用に適した有機添加剤は、当業者にとって明らかだろう。

【0087】

三次元の（固有の）触媒構造体を製造するための本発明の実施形態における3Dファイバー堆積又はロボキャスト製造方法における使用に適した有機添加剤の濃度の発見は、使用された無機バインダの種類、並びに、使用された有機添加剤の種類に依存し、当業者にとって明らかだろう。

10

【0088】

本発明の構造体のアーキテクチャは周期的な構造であり、有利に周期的な3D印刷された構造体である。そのような周期的構造は層の繰り返しスタックから形成されてよい。繰り返しスタックは二層、三層、四層、又はそれ以上の層からなってよい。有利に、各層は複数のファイバーを備え、場合によっては、層内で複数のファイバーは互いに平行に配置され、離間される。繰り返しスタック内の連続層のファイバーは互いに斜めに配置されてよく、互いに対して30°から150°の角度、又は60°から120°の角度で配向された軸を有するなどであり、或いは、例えば互いに直交する軸を有する。ファイバーを離間することによって、チャンネルが形成される。ファイバーが直線状の場合、層内のチャンネルも直線状だろう。ファイバーがアーチ状のパスをたどる場合、層内のチャンネルは蛇行するだろう。繰り返しスタック内で適切に層を積み重ねることによって、積層方向に沿って配向されたチャンネルを形成できる。これらの後者のチャンネルは直線状でもよく、ねじれを示してもよい。

20

【0089】

有利に、構造体のアーキテクチャは、直線状のチャンネルを有する構造、ジグザグチャンネル構造、勾配構造、回転構造である。有利に、構造体のアーキテクチャは、直線状のチャンネルを有する又はジグザグなチャンネルを有する構造である。

【0090】

本発明の文脈において、直線状のチャンネルを有する構造は、両方向：流れ方向及び半径方向で直線状のチャンネルを有する構造に言及する。本記述において、そのような構造は1 - 1構造と示される。

30

【0091】

本発明の文脈において、流れ方向のジグザグなチャンネル（即ち、蛇行パス）と、半径方向の直線状のチャンネルとを有する構造は、1 - 3構造と示される。

【0092】

本発明の文脈において、勾配構造は、触媒床の壁、中心、上部及び／又は底部に、比較的多い又は比較的少ない触媒を有する3D構造に言及する。

【0093】

本発明の文脈において、回転構造は、らせん状のチャンネル又はシフトしたらせん状のチャンネルを有する3D構造に言及する。

40

【0094】

有利に、コロイド状セラミック成形技術で本発明の構造体を組み上げることによって、（マクロ）ポーラス（3Dの）（固有の）触媒構造体（又は、ロボキャストされたモノリス）が得られ、（従来技術の触媒構造体と比べて）触媒のアクセス可能性が高められる。

【0095】

本発明の構造体のマクロ孔の孔径は、使用された（コロイド状セラミック）成形技術、使用された触媒材料、使用された二つの無機バインダの種類、触媒構造体のアーキテクチャに依存する。

【0096】

50

より有利に、本発明の触媒構造体を組み上げる（触媒材料を含む、又は、触媒材料からなる）セラミック材料は、ポーラス（多孔性）である（にされる）。

【0097】

セラミック材料をポーラスにする適切な方法は、当業者には明らかであろう。

【0098】

更に有利に、本発明の実施形態において三次元ファイバー堆積によって構造体を組み上げることによって、ロボキャストされた（マクロ）ポーラス3D（固有の）触媒構造体（又はロボキャストされたモノリス）が得られ、（従来技術の触媒構造体と比べて）触媒のアクセス可能性が高められる。直線上のチャンネルを有する本発明の実施形態の3DFD構造体（1-1構造）が図1に示されている。3DFDの文脈において、用語マクロポーラスは、直径が50  $\mu\text{m}$  超の孔径を有するマクロ孔を有するロボキャストされた構造体の気孔率に言及する。

10

【0099】

更に一層有利に、本発明の実施形態における（3DFD）ロボキャストされた構造体のファイバーは、ポーラスである（にされる）。

【0100】

より詳細に、本発明の実施形態において、構造体は（3DFDによって）ポーラスファイバーから組み上げられる。構造体のファイバーをポーラスにすることで、（従来技術の触媒構造体と比べて）触媒のアクセス可能性が更に高められる。

【0101】

20

更に有利に、本発明の実施形態における（3DFD）ロボキャストされた構造体のファイバーは、転相を利用して（によって）ポーラスにされる。

【0102】

用語転相はポーラスな構造物を生産する技術分野で知られており、例えば、「Basic Principles of membrane Technology」というタイトルのテキスト、Mulder M著、Kluwer Academic Publishers、1996年に規定されている。

【0103】

例えば、WO2009/027525は、転相に基づいて三次元マクロポーラスフィラメント構造物を生産する方法、並びにそれによって得られる構造物を記述している。

30

【0104】

15%の無機バインダに対する85%の触媒材料の割合、より好ましくは25%の無機バインダに対する75%の触媒材料の割合、更により好ましくは、35%の無機バインダに対する65%の触媒材料の割合で、触媒材料と二つの（異なる種類の）無機バインダ（の組み合わせ）とから作られたファイバーから組み上げられた本発明の実施形態におけるロボキャストされた（マクロ）ポーラス（固有の）触媒構造体（又は、ロボキャストされたモノリス）は、（従来技術の触媒構造体と比べて）十分な又は更に改善された機械的特性を有することが判明した。更に、本発明のそのような構造体は改善した機械特性を有し、（従来技術の触媒構造体と比べて）その触媒特性が改善することが判明した。

【0105】

40

有利に、本発明の構造体は、セラミック材料の触媒材料とは異なる（少なくとも一つの）更なる触媒成分を含む。

【0106】

より詳細に、更なる触媒成分の材料は、構造体を組み上げるセラミック材料の触媒材料とは異なる。

【0107】

本発明の態様によると、本発明の構造体は、触媒用途又はイオン交換用途に使用され得る。

【0108】

有利に、本発明の構造体は触媒用途に使用される。

50

## 【0109】

更に有利に、本発明の構造体は、メタノールからオレフィンへの反応に使用される。

## 【0110】

本発明は以下の実施例によって更に描写される。

## 【0111】

## [実施例]

以下に記述された実施例において、触媒構造体を得るためのコロイド状セラミック成形技術としてロボキャスト (robocasting) が使用される。

## 【0112】

ロボキャスト技術は、当技術分野で知られた押出しに基づくロボット堆積である。ロボキャストされた(マクロ)ポーラス3D(固有の)触媒構造体(又は、ロボキャストされたモノリス)を得るためのロボキャスト製造方法(又は、三次元(3D)ファイバー堆積)の実施は、十分に当業者の活動の範囲内である。

## 【0113】

以下に記述された実施例1では、(同じ1-1構造を有する)ロボキャストされた三次元(固有の)触媒構造体が、ロボキャストされた構造体のファイバーを製造するために(又は、ロボキャストされた構造体を構成するために)、それに添加された第一及び第二無機バインダの異なる組み合わせを有する(第一)活性触媒材料としてゼオライトZSM-5粉末に基づいて準備される。単一の無機バインダのみを使用する構造体も比較例として分析された。

## 【0114】

メタノールのオレフィンへの変換(メタノール-オレフィン反応)に適用されたロボキャストされたZSM-5構造体の触媒結果が実施例2に記述される。第一及び第二無機バインダの異なる組み合わせが触媒特性に与える影響が検証された。触媒の選択性及び安定性へのアーキテクチャの影響も、本発明のロボキャストされたシリカ/リン酸アルミニウム二成分バインダ触媒の二つの異なるアーキテクチャについて実証される。

## 【0115】

本発明のロボキャストされた(三次元の)(固有の)触媒構造体を形成するために使用される他の適切な(第一)活性触媒材料と、異なる二種類の無機バインダの他の組み合わせ、並びに、構造体の他の適切なアーキテクチャと、他の種類の反応における形成された構造体の使用は、本記述から当業者には明らかであろう。

## 【0116】

他の種類の触媒反応は、例えば、物質伝達及び熱伝達の制限を有する反応、大きな発熱及び吸熱反応、触媒担体安定性の問題がある反応、並びに/又は安全性に敏感な反応を含んでよい。より詳細に、他の種類の触媒反応は、例えば、サバティエ反応( $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ による二酸化炭素のメタン化)、又は窒素酸化物の分解反応( $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ )でよい。

## 【0117】

## [実施例1]

<1A. ロボキャストされた(マクロ)ポーラス3D(固有の)触媒構造体の準備>  
触媒材料として、Si/Al比が25のゼオライトZSM-5粉末がSud-Chemieから提供された(粒径分布は0.5~22µm、 $d_{50}$ は8µm)。ゼオライト粉末は、受領したままで使用された。

## 【0118】

ベントナイト(VWR)、コロイド状シリカ(Ludox HS-40、Sigma Aldrich)、又はリン酸アルミニウム溶液(Litopix P-1、Zschimmer und Schwartz)が、第一及び/又は第二恒久的無機バインダとして使用された。

## 【0119】

使用前に、ベントナイトは水を用いて粉碎された。適切な粒径分布( $d_{50} < 10\mu\text{m}$ )

10

20

30

40

50

）を実現するために、コロイド状シリカ及びリン酸アルミニウムは、15 mmのジルコニアボールを用いて250 rpmで45分間粉碎される。

【0120】

バインダを水と混合し、それによって懸濁液を形成した後で、懸濁液にゼオライトが添加され、遊星型遠心ミキサーを用いて2分間1900 rpmで混合された。使用されたバインダの種類に依存して、得られたゼオライト/バインダペーストの良好な流れ挙動を達成するために、水分量は固体重量含量の37%~65%に変化した。激しい混合によってスラリー温度が上昇するので、水の蒸発とペースト組成物中の変化を防ぐために、押出前に粘性ペーストは室温まで冷却された。二種類のバインダのシステムの場合、異なるバインダのバインダ比は50/50であった。単一バインダのシステム及び二種類のバインダのシステムの両方において、無機バインダの合計重量に対するゼオライトの割合は、65重量%ゼオライト/35重量%バインダであった。

10

【0121】

当技術分野で知られているように、ペーストの押出挙動はレオロジーに依存する。押出中の良好な流れ挙動のために、押出物のせん断減粘性効果が要求され、押出中及び押出後の構造体の崩壊を防ぐために十分に高い粘性が必要である。更に、ロボキャストプロセス中の構造体の乾燥を制御するために、押出には温度及び湿度が重要である。

【0122】

得られたペーストが遅いせん断速度で低い粘性を示す場合には、ペースト（又は押出物、又は押出ペースト）のレオロジーを変更するために一時的有機添加剤としてメチルセルロース（Acros Organics）が使用された。ベントナイトバインダを有する押出物には追加の有機添加剤は加えられなかった。一方、他の押出ペーストについては、ロボキャストに適したペーストのせん断減粘性挙動を達成するために0.5重量%~1重量%のメチルセルロース（Acros Organics）が使用される。

20

【0123】

ロボキャスト方法における使用のための有機添加剤の適切な濃度を発見することは使用された有機添加剤の種類に依存し、十分に当業者の活動の範囲内である。例えば、シリカバインダには0.5重量%、リン酸アルミニウムバインダには1重量%のメチルセルロース濃度が、最適な押出挙動を有するペーストをもたらした。

【0124】

構造体のロボキャストは、コンピュータ数値制御機械（CNC）に取り付けられた薄い0.9 mmノズルを使用して実施された。押出プロセスについて、ペースト中の（バインダ及び触媒材料の）粒子の寸法は、ノズルの幅よりも少なくとも一桁小さいべきである。良好な流れ特性を達成するために、バインダ及び/又は触媒材料の粒子サイズが、使用されたノズルの幅よりも大きい場合には、追加の粉碎ステップが実施される。

30

【0125】

ノズルを通ったペーストの連続押出しと、X、Y、Z方向におけるCNC機械のプログラムされた動きとによって（即ち、ロボキャストステップ）、構造体が一層ずつ組み上げられる。ペーストは、ファイバーを形成する連続的なフィラメントとして単一のノズルを通して押し出される。図2に示されるように、複数のファイバーが、各層内で離間して並んで配置されている。ファイバー（の軸）の配向は連続層間で変えられ、半径方向（ファイバーの軸方向）に延在するチャネルと、流れ方向（即ち、層の積層方向）に延在するチャネルとを有する非常にポーラスな構造体を得る。図2の周期的構造体は二層の繰り返しスタックから構成される。しかし、他の構造も容易に想到できる。

40

【0126】

一層ずつ構造体を組み上げるのに重要な要素は押出物の体積流量と、ノズルの動く速度である。

【0127】

ノズルの速度はCNC機械によって決定されるので、押出の速度はノズルの直径によって調節される。押出物の適切な流れを発見することは、十分に当業者の活動の範囲内であ

50

る。0.9 mmのノズルの場合、流れは600  $\mu$ l / 分に維持された。

【0128】

均一な体積流量を実現するために、ペーストリザーバ内のプランジャの一定の変位を用いて、ペーストは連続的なフィラメントとして単一のノズルを通して押し出される。押出温度は20 に維持され、相対湿度(RH)は70%であった。

【0129】

ファイバー間の開放気孔率は55%~95%の範囲でよく、有利に65%~95%であり、有利に65%~80%である。

【0130】

構造体(固体材料)の内部気孔率を考慮せずに、構造体は68%のファイバー間の開放気孔率を有して合成された。

10

【0131】

無欠陥自立触媒構造を達成するためのロボキャスト後にサンプルは乾燥された(それによって異なる層の崩壊を回避した)。

【0132】

ロボキャスト方法で使用するための適切な乾燥方法を発見することは、使用されるバインダの種類に依存し、十分に当業者の活動の範囲内である。

【0133】

(混合された、二成分の)ペントナイト シリカバインダと、(混合された、二成分の)ペントナイト リン酸アルミニウムバインダとを使用したサンプルは、ロボキャスト後に、80%の相対湿度及び25 の制御雰囲気中で二日間ゆっくりと乾燥された。乾燥した構造体は、1 / 分の加熱速度を用いて550 で3時間が焼かれた。単一のペントナイトバインダを用いる比較サンプルも、ロボキャスト後に同じ条件下でゆっくりと乾燥された。

20

【0134】

(混合された、二成分の)シリカ リン酸アルミニウムが結合されたサンプルは、構造の崩壊を防ぐためにロボキャストプロセス中に急速に乾燥された。単一のシリカバインダを用いる比較サンプル、並びに、単一のリン酸アルミニウムバインダを用いる比較サンプルも、ロボキャストプロセス中に急速に乾燥された。

【0135】

3D-コンピュータトモグラフィー(3D-CT)スキャンによって、ロボキャストされた構造体に欠陥がないことが確認された。ロボキャストされた支持材料は、構造体中にわたって完全に均一である。

30

【0136】

図2は、本発明のロボキャストされた二成分バインダペントナイト/シリカ触媒構造体の3D-CTスキャン画像の例である。

【0137】

<1B. 触媒構造体の特性評価>

せん断速度の関数としての押出ペーストの粘度を決定するためにレオロジー技術が使用された(kinexus rheometer、Malvern Instruments、ウスターシャー、イギリス)。

40

【0138】

せん断速度は25 の温度で0.01~1000  $s^{-1}$  の間で変化した。

【0139】

粒径分布は、10 mmのビーム長を有するレーザー回折(Mastersizer X、Malvern Instruments、ウスターシャー、イギリス)を用いて測定された。

【0140】

異なる触媒の見掛け比表面積は、BET法を用いた-196 における $N_2$ 吸着によって測定された(Autosorb-1、Quantachrome、ドイツ)。 $N_2$ 吸着

50



測定の前に、ゼオライトから全ての吸着水を除去するために、200 で16時間の脱ガスをサンプルに行った。

【0141】

Cu-K X線源(  $\lambda = 1.54056$  )を用いて自立ゼオライト構造の相及び結晶性を観察するために、X線回折(XRD、X'pert PRO、Philips、アントホーフェン、オランダ)が使用された。

【0142】

冷電界放出型走査型電子顕微鏡(FEG-SEM)型のJSM6340F(JEOL、東京、日本)を5keVの加速電圧で使用して触媒の表面及び断面が研究された。SEM中に電子ビーム下での帯電を避けるために、全サンプルは、Cressington 208 HR(イギリス)及びBalzers Union SCD 040(バルザース、リヒテンシュタイン)高解像度スパッタコーターをそれぞれ用いて、薄いPt(80)/Pd(20)(表面)、又はAu(断面)層( $\sim 1.5$  nm)でコートされた。ファイバー上に堆積されたコーティングの厚さが決定された。純粋ゼオライト粉末及びコーティングにNH<sub>3</sub>-温度プログラム脱離(NH<sub>3</sub>-TPD)が実施され、それらの酸性度を測定した(Autosorb-iQ-Chemi、Quantachrome、ドイツ)。TPD測定前に、ゼオライトから全ての吸着水を除去するために、サンプルは真空下で、200 で16時間ガス抜きされた。前処理後に、サンプルは100 で、アンモニアで飽和させられた。余剰分のアンモニアが、30分間のヘリウムフローで除去された。アンモニアの脱離のために10 /分の速度で温度が100 から750 に上げられた。熱伝導度検出器(TCD)を用いて、脱離したアンモニアが検出された。

【0143】

<1C. 物理化学的特性>

触媒材料としてのゼオライトZSM-5に基づく(同じ1-1構造を有する)ロボキャストされた(マクロ)ポーラス3D(固有の)触媒構造体が、セクション1Aで提示されたように準備された。無機バインダの異なる組み合わせを有する構造体が研究された。比較例として一つだけの単一の無機バインダを使用する構造体が分析された。

【0144】

本発明の二成分バインダロボキャスト構造体(35重量%の二成分バインダ対65重量%の触媒材料)の物理的特性が表1に与えられる。

【0145】

10

20

30

【表 1】

構造体	BET 表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 < 50 nm (cm <sup>3</sup> /g)	マクロ孔容積 (cm <sup>3</sup> /g)	破壊強度 (MPa)
H-ZSM-5 (100% ZSM-5)	428	379	0.159	-	-
ベントナイト／ AlPO <sub>4</sub> (65 wt% ZSM-5)	219	140	0.111	0.404	1.54
ベントナイト／ シリカ (65 wt% ZSM-5)	301	242	0.282	0.572	0.66
シリカ／ AlPO <sub>4</sub> (65 wt% ZSM-5)	177	126	0.051	0.445	0.57

表 1：本発明の異なる二成分バインダ構造体の物理的特性

## 【0146】

単一バインダロボキャスト構造体（35重量%の単一バインダ対65重量%の触媒材料）の物理的特性が表2に与えられる（比較例）。

## 【0147】

10

20

30

【表 2】

構造体	BET 表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 < 50 nm (cm <sup>3</sup> /g)	マクロ孔容積 (cm <sup>3</sup> /g)	破壊強度 (MPa)
H-ZSM-5 (100% ZSM-5)	428	379	0.159	-	-
ベントナイト (65 wt% ZSM-5)	292	250	0.185	0.734	0.21
シリカ (65 wt% ZSM-5)	305	234	0.266	0.412	0.22
AlPO <sub>4</sub> (65 wt% ZSM-5)	124	118	0.061	0.471	0.54

表 2：異なる単一バインダ構造体の物理的特性（比較例）

## 【0148】

窒素吸着測定は、バインダの性質及び組み合わせが、最終的な構造体の非表面積及び細孔容積に影響を与えることを示す。

## 【0149】

65%のZSM-5ゼオライトと比較して、単一ベントナイト結合サンプルや単一シリカ結合サンプルの細孔表面積（表2）は、著しく異なっていない。しかしながら、単一のリン酸アルミニウム結合サンプルは、ゼオライトの孔へのバインダの侵入によって細孔面積の減少を示した。焼結後に、このバインダがゼオライトの孔を塞ぐことがあり、その結果、細孔面積及び細孔容積の損失をまねくことは、文献（Freiding 著、Appl. Catal. A Gen., 328（2007年）210）で既に示唆されていた。

## 【0150】

表1から、本発明の二成分バインダ構造体についての窒素吸着測定は、表2に示された単一バインダ構造体のそれに対応することが分かる。

## 【0151】

リン酸アルミニウムバインダを有する二成分バインダ構造体（表1）は、表2の単一バインダ構造体と比較して比表面積の減少を示すが、表1における減少は、二成分バインダ構造体におけるリン酸アルミニウム濃度が比較的低いので、単一バインダリン酸アルミニウム構造体よりも小さい。

## 【0152】

Hg-気孔率測定は、使用されたバインダによって、単一バインダ構造体と比べて、本発明の二成分バインダ構造体の気孔率の中間的な挙動を示す。

## 【0153】

表1の破壊試験の結果は、本発明の構造体における異なるバインダの組み合わせ効果が、最終的な構造体の機械的強度に有益であり、相乗効果さえもたらす（二つの異なるバインダの使用と触媒構造中におけるそれらの相互作用との組み合わせ効果であり、最終的な構造体の機械的強度に有益である）ことを示している。ベントナイトバインダは、異なる層の良好な相互接続を有する無欠陥構造の押出しを可能にする一方、他のバインダは、焼結中にゼオライトとベントナイトバインダとの間の強力なネットワークを形成することが示唆されている。

## 【 0 1 5 4 】

ベントナイトバインダと組み合わせられたリン酸アルミニウムバインダ（表 1）は、単一のバインダシステムと比べて、優秀な機械的強度を有する構造体をもたらす（表 2）、工業的用途に十分高い。より詳細に、リン酸アルミニウム／ベントナイト二成分材料は、単一のリン酸アルミニウムバインダサンプルよりも三倍高い強度を示し、単一のベントナイトサンプルよりも七倍以上高い強度を示す。この相乗効果はベントナイト／シリカサンプルにも適用可能である。というのも、この二成分バインダ構造体は、単一バインダシリカ構造体及び単一バインダベントナイト構造体よりも三倍高い機械的強度を有するからである。

## 【 0 1 5 5 】

10

シリカバインダとリン酸アルミニウムバインダとを混合した構造体は、十分な機械的強度を有する（しかし、単一のバインダシステムと比べて優れた機械的強度はもたらさない）。

## 【 0 1 5 6 】

表 2 の単一バインダ構造体についての機械的試験の結果は、単一リン酸アルミニウムバインダを有する構造体が、他の単一バインダを有する構造体よりも高い機械的強度を有することを示す。しかし、単一バインダ構造体の機械的強度（表 2）は、本発明の二成分バインダ構造体の機械的強度よりも低い（表 1）。

## 【 0 1 5 7 】

本発明の構造体の得られた機械的強度（の値又は程度）は、当技術分野の単一バインダ構造体の機械的強度に対して改善したものの、使用される構造化触媒の種類に依存する（即ち、使用される二つの無機バインダの種類、使用される触媒材料、及び触媒構造体のアーキテクチャに依存する）。得られた機械的強度（の値又は程度）が、構造体を使用されることが想定される用途の観点で評価されねばならないことは、当業者にとって明らかだろう。

20

## 【 0 1 5 8 】

図 3 に示された単一バインダ結合ゼオライト構造体の  $\text{NH}_3$  - TPD プロファイルは、酸性度の違いが、触媒構造体の配合で使用される単一バインダに依存することを示す。単一ベントナイトバインダはゼオライトの酸性サイトに影響がない一方で、単一シリカバインダを有する構造体は強酸性サイトの減少を示す。Ludox HS - 40 シリカバインダ中に存在する少量のナトリウムイオンは、ゼオライト中に存在する酸性サイトの一部を中和し、比較的低い酸性度をもたらす。単一リン酸アルミニウムバインダの使用は、リンとゼオライトの酸性サイトとの相互作用によって、更に酸性度を低下させる。

30

## 【 0 1 5 9 】

本発明の二成分バインダ結合ゼオライト構造体の  $\text{NH}_3$  - TPD 測定の結果が図 4 に示されている。シリカの使用は酸性度の比較的小さな低下をもたらす一方、リン酸アルミニウムの使用は酸性度の比較的大きな減少をもたらす。

## 【 0 1 6 0 】

ロボキャストされた構造体の配合中で使用されるバインダが、ロボキャスト中の挙動、並びに、最終的な構造体の物理化学的特性に影響を与えることが、実施例 1 の結果から示されている。

40

## 【 0 1 6 1 】

以上の結果は、本発明で記述されたように、一つの触媒構造体において二種類の無機バインダを組み合わせることが、最終的な構造体における所望の特性を達成するのに有益であることを実証している。

## 【 0 1 6 2 】

ベントナイトと、リン酸アルミニウム又はシリカなどの無機バインダとを組み合わせることで、単一バインダ触媒構造体と比べて（即ち、従来技術の 3D 触媒構造体と比べて）優れた機械的特性を得ることができることが実施例 1 に示されている。

## 【 0 1 6 3 】

50

実施例 1 で議論されたように、本発明の触媒構造体における二成分無機バインダは、最終的な部品の比表面積、気孔率、及び酸性度に重大な影響を有することが判明する。

【 0 1 6 4 】

[ 実施例 2 ]

< 2 A .   メタノールからオレフィンへの反応のためのロボキャストされた Z S M - 5 構造体の触媒結果 >

触媒材料としてのゼオライト Z S M - 5 に基づく（同じ 1 - 1 構造を有する）ロボキャストされた（マクロ）ポーラス 3 D（固有の）触媒構造体が、セクション 1 A で提示されたように準備される。無機バインダの異なる組み合わせを有する構造体が研究された。一つだけの単一の無機バインダを使用した構造体も、比較例として分析された。

10

【 0 1 6 5 】

触媒試験は、内径 2 5 m m、長さ 3 0 0 m m の固定床反応器内で、大気圧及び 4 5 0 の温度で実施された。2 5 m m の長さを有する触媒構造体が、石英ウールの薄層中に詰められ、反応器の中央に配置された。反応器の石英ウール及びアルミナの熱伝達係数は非常に低いので、反応器は準断熱性とみなすことができる。これらのサンプルの触媒の重量は約 3 . 4 g であった。ゼオライトの重量分率 6 5 % によって、反応器内に約 2 . 2 1 g のゼオライトをもたらす。比較のために使用された（純粋な）ゼオライト粉末がペレット化され、ふるいにかけられた（0 . 1 2 5 ~ 0 . 2 5 0 m m の破片）。ペレット化された粒子は、不活性で焼結された A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ペレットで希釈され、構造化触媒として同じ反応器容積内に配置された。

20

【 0 1 6 6 】

窒素ガスと一緒に供給され（3 0 0 m l / 分）、メタノールの希釈剤として用いられた（M e r c k、9 9 . 9 %）。メタノールの供給速度は、H P L C ポンプを使用して一定の流速の 0 . 1 m l / 分に制御され、1 . 4 g <sub>メタノール</sub> / g <sub>触媒</sub> / h の単位時間当たりの重量空間速度（W H S V）をもたらした。メタノールの均一な流れを達成するために、メタノール及び窒素は 2 0 0 の定温リザーバ内で混合された。この混合物が、加熱されたラインを通して準断熱性の反応器ゾーンに供給された。M T O の反応エンタルピーは 4 . 6 k c a l / m o l（- 0 . 5 4 k J / g <sub>M e O H</sub>）である。反応の熱によって引き起こされる反応器内の理論的な完全に断熱的な温度上昇は、最大 7 5 であろう。参照のゼオライト粉末について、4 . 5 6 ~ 3 6 . 4 6 h<sup>-1</sup> の単位時間当たりの重量空間速度（W H S V）で反応が実行された。二重熱伝導度検出器とフレイムイオン化検出器（4 5 0 - G C、B r u k e r、プレーメン、ドイツ）とを用いてガスクロマトグラフで製品分布を分析した。各流速で平衡を達成した後、1 時間の定温期間が維持され、4 ガス測定が実施された。各運転後に、空気流中で、5 5 0 で 2 時間コークスを燃焼させることによって、触媒サンプルは再生された。

30

【 0 1 6 7 】

サンプルの不活性化が起こるまで、ロボキャストされたサンプルは分析された。データ分析において、全ての C<sub>5</sub> + 種是一群に纏められる。各サンプルについて 9 0 % の変換率で選択性が決定された。

【 0 1 6 8 】

メタノールの変換率は、以下の式によって計算された。

40

【 0 1 6 9 】

【 数 1 】

$$X_{MeOH} = 1 - \frac{C_{MeOH, 出口}}{C_{MeOH, 入口}}$$

(1)

【 0 1 7 0 】

50

異なる成分の選択性及び収率は、以下の式によって規定された。

【 0 1 7 1 】

【 数 2 】

$$S_i = \frac{C_i}{\sum_n C_n} \quad y_i = S_i * X_{MeOH+DME} \quad (2)$$

【 0 1 7 2 】

ここで、nは、メタノール及びジメチルエーテル（DME）以外の製品流中の全成分を表す。

10

【 0 1 7 3 】

全てのロボキャストされた構造体は同じアーキテクチャを有するので（即ち、1 - 1構造）、サンプル間の違いは、使用された異なるバインダに由来する物理化学的差異に関連する。

【 0 1 7 4 】

本発明の異なる二成分バインダ触媒（65重量%のZSM-5 / 35重量%の二成分バインダ、450）についての、生産時間（TOS）の関数としてのメタノールのオレフィンへの変換率が図5に示されている。

【 0 1 7 5 】

20

異なる単一バインダ触媒（65重量%のZSM-5 / 35重量%の単一バインダ、450）についての、生産時間（TOS）の関数としてのメタノールのオレフィンへの変換率が図6に示されている（比較例）。

【 0 1 7 6 】

図6のこれらの結果から、単一リン酸アルミニウムバインダがゼオライトの活性サイトに大きな影響を与えることが明らかである。バインダからのリン酸塩が孔内に拡散し、ZSM-5ゼオライトの活性サイトと相互作用し得ることが文献で既に示唆されている（Freiding著、Appl. Catal. A Gen., 328、2007年、210）。理論に縛られることなく、これはゼオライトの比較的低い酸性度をもたらさう。更に、リン酸アルミニウムバインダを有する触媒の比表面積及び酸性度は低下することが、上記実施例1で議論された結果によって既に実証された。高濃度のリン酸アルミニウムにおいて、活性サイトの損失が触媒の活性の大きな低下をもたらすことは明らかである。文献はリン酸アルミニウム結合ZSM-5のコークス化速度は比較的低いと示唆しているものの、不活性化は高速であり、恐らく残留活性サイトの数が非常に限られているからである。単一シリカバインダ構造体及び単一ベントナイトバインダ構造体は、メタノール変換の同様な安定性を示す。（実施例1で議論された図3に描かれたように）単一ベントナイトバインダサンプルよりも単一シリカバインダサンプルの酸性度は僅かに低いものの、生産時間の関数のメタノールの変換率は同様である。結果は、安定性が酸性サイトの数及び強度に主に依存することを示す。

30

【 0 1 7 7 】

40

図5の結果から、本発明の二成分バインダシステムについての生産時間の関数としてのメタノールの変換率が、（図6の）単一バインダシステムに比べて、安定性が上がっていることを示すことが分かる。ベントナイト / シリカ二成分バインダ触媒が最も高い安定性を示し、その安定性は（図6の）単一シリカシステム及び単一ベントナイトシステムよりも著しく高く、相乗効果を示している（二つの異なるバインダの使用と触媒構造中におけるそれらの相互作用との組み合わせ効果であり、最終的な構造体の安定性に有益である）。理論に縛られることなく、この改善の理由は、二成分バインダ触媒の比較的良好な拡散特性であり得る。というのも、シリカ / ベントナイトバインダシステムの内部メソ気孔率、及びマクロ気孔率は単一シリカバインダシステムと比べて高いからである（シリカ / ベントナイトバインダ及び単一シリカバインダシステムについてのマクロ孔容積は、それぞ

50

れ  $0.572 \text{ cm}^3/\text{g}$  及び  $0.412 \text{ cm}^3/\text{g}$  である)。実際に、安定性は触媒の酸性度特性と拡散特性との両方によって影響されるので、改善した拡散特性と組み合わせた単一ベントナイトサンプルと比較して強酸度の僅かな減少は、安定性を高める。両方のバインダを一緒に用いる高マクロ 及びメソ孔容積の組み合わせが、比較的良好な拡散特性によって安定性を向上させるように思われる。結果は、酸性度及びコークス化速度が、酸性サイト強度及び密度及び気孔率の関数であることを確認する。

【0178】

シリカ/リン酸アルミニウム二成分バインダサンプルと、ベントナイト/リン酸アルミニウム二成分バインダサンプルも、(図6の)単一バインダリン酸アルミニウムシステムと比べて安定性の大きな改善を示す。

【0179】

更に、 $\text{NH}_3$ -TPD測定(図4、実施例1参照)は、リン酸アルミニウム濃度が最終的な触媒の酸性度に大きな影響を与えることを明確に示し、二成分バインダシステムにおけるこの濃度が単一バインダシステムのたった半分なので、酸性度の減少はそこまで劇的ではなく、比較的多くの(弱酸性の)活性サイトが保存される。強酸サイト密度が低い  $\text{AlPO}_4/\text{SiO}_2$  サンプルは、このように比較的低い活性を克服することができ、低いコークス化速度による比較的高い安定性をもたらす。シリカ/リン酸アルミニウム二成分バインダサンプルは、ベントナイト/リン酸アルミニウム二成分バインダサンプルよりも遅い不活性化を示す。

【0180】

90%変換率における本発明の二成分バインダロボキャスト構造体の選択性(%) (35重量%の二成分バインダ対65重量%のZSM-5触媒材料、450℃)が表3に与えられる。

【0181】

【表3】

サンプル	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{C}_4\text{H}_8$	$\text{C}_2\text{-C}_4$ アルカン	$\text{C}_{5+}$
ZSM-5 ペレット	6.4	13.6	12.2	23.8	27.5	16.5
ベントナイト/ シリカ	8.9	17.7	22.7	16.6	8.0	26.1
ベントナイト/ $\text{AlPO}_4$	4.4	19.1	33.0	13.9	7.6	22.0
シリカ/ $\text{AlPO}_4$	2.6	12.0	42.7	12.7	0.3	29.7

表3：90%の変換率における本発明の二成分バインダロボキャスト構造体の選択性(%)  
(35重量%の二成分バインダ対65重量%のZSM-5触媒材料、450℃)

【0182】

90%変換率における単一バインダロボキャスト構造体の選択性(35重量%の単一バインダ対65重量%のZSM-5触媒材料、450℃)が表4に与えられる(比較例)。

【0183】

【表 4】

サンプル	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> アルカン	C <sub>5</sub> +
ZSM-5 ペレット	6.4	13.6	12.2	23.8	27.5	16.5
ベントナイト	12.4	17.5	25.0	14.6	6.9	23.6
シリカ	9.8	20.7	14.1	17.7	10.3	27.4
AIPO <sub>4</sub>	1.3	12.4	42.2	11.4	1.9	30.8

表 4：90%の変換率における単一バインダロボキャスト構造体の選択性（％）  
（35重量%の単一バインダ対65重量%のZSM-5触媒材料、450℃）（比較例）

## 【0184】

これらの表からの結果を比較すると、シリカ/リン酸アルミニウム二成分バインダ触媒のメタノールから軽オレフィンへの選択性は、単一バインダリン酸アルミニウム触媒の選択性と非常に類似していることが分かる。しかし、二成分バインダ触媒の安定性（図5参照）は、単一リン酸アルミニウムバインダサンプル（図6参照）の安定性よりも著しく高い。表から、ベントナイト/シリカ二成分バインダ触媒の単一バインダベントナイト触媒に対する選択性についても同様の結果が見られる（両方の構造体の安定性が比較的高い）。反対に、ベントナイト/リン酸アルミニウム二成分バインダ触媒のメタノールから軽オレフィンへの選択性は単一バインダリン酸アルミニウム触媒の選択性と同様であるにもかかわらず、この二成分バインダ触媒の安定性（図5参照）は、単一リン酸アルミニウムバインダサンプルのそれよりも低い（図6参照）。

## 【0185】

より詳細に、これらの結果から、シリカ/リン酸アルミニウム二成分バインダ触媒がプロピレンに対して高い選択性を示すことが分かる。重アルケンが生成物の大部分を構成する一方で、選択性に対するアルケンのメチル化及び分解サイクル（cracking cycle）の大きな影響と、（ポリ）メチルベンゼンのメチル化及び脱アルキル化サイクルの限定された使用とによって、メタン及びアルカンの生成は制限されている。軽オレフィンへのベントナイト/リン酸アルミニウム触媒の選択性は、単一バインダリン酸アルミニウム及びベントナイト触媒の選択性の中間である。特性評価は、それが中間の拡散特性（気孔率）（表1、実施例1参照）と酸性度（図4、実施例1参照）とを示すことも確認する。最終的に、ベントナイト/シリカ含有サンプルは、シリカ及びベントナイトバインダ触媒と同様の挙動を示し、主要経路として（ポリ）メチルベンゼンルートの使用によってメタン及びアルカンの生成を伴う。

## 【0186】

シリカ/リン酸アルミニウムバインダを有する触媒が軽オレフィンの最も高い収率を示したので、触媒を更に改善するために、この触媒の異なるアーキテクチャがロボキャストされた。以下のセクションで結果が議論される。

## 【0187】

< 2 B . 触媒構造体のアーキテクチャの変更 >

< 2 B . 1 . ファイバー直径の影響 >

第一ステップにおいて、ファイバー直径の影響が評価された。400、900、1500 μmのファイバー直径を有する構造体の触媒試験の結果が図7及び表5に示されている。

## 【0188】



【表 5】

サンプル	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> アルカン	C <sub>5</sub> +
1.5 mm	2.1	12.2	41.2	13.2	3.2	28.1
0.9 mm	1.8	9.3	42.3	14.5	3.0	29.1
0.4 mm	2.1	12.1	40.9	13.9	3.9	27.1

表 5：90%のメタノール変換率における異なるファイバー直径を有する構造体の選択性（%）  
（65重量%のZSM-5／35重量%のバインダ、450℃）

## 【0189】

結果は、ファイバー直径が小さくなると安定性が僅かに高くなることを示唆している。これは、構造体のファイバー内部の拡散経路が比較的短いことの結果であり得る。支柱（struts）の直径が大きくなると、おそらく反応物質はあまりにゆっくりと拡散するので触媒の中央に到達できず、構造体のファイバーの中心は使用されないままか、あまり使用されない。一方で、ファイバーの直径はファイバー内の滞留時間に影響を与え、これはコークス化速度にも影響を与えうる。しかし、仮に不活性化した触媒が分析されると、支柱の中心は黒く見え、これはファイバーの中心のコークス化を示す。従って、構造体のファイバーの中心部分が反応に関与しているようであるが、触媒上のコークス堆積は拡散限界を増やし得るので、ある生産時間の経過後に、ファイバーの中心は外側シェルよりも比較的使用されない。

## 【0190】

表 5 に示された結果から、ファイバー直径を小さくしてもプロピレン及び軽オレフィンへの選択性は著しく変化しないことが分かる。これは、異なるファイバー直径でサンプル内の反応機構に差がないことを証明する。理論に束縛されることを希望することなく、不活性化の差は、おそらく表面積の損失の差によるものであると信じられている。

## 【0191】

異なるファイバー直径を有するサンプルの結果は、反応初期には、構造体のファイバー内部で現実の物質伝達又は熱伝達の制限がないことを示唆している。生産時間が長くなるとコークス化による不活性化が生じるので、ゼオライトのチャンネルがブロックされ、ファイバー直径が比較的小さい場合には、いくらかのチャンネルが比較的長くアクセス可能であるように見える。支柱の外側表面の増加によって引き起こされたこの効果は、触媒の完全な不活性化を僅かに遅らせる。

## 【0192】

< 2 B . 2 気孔率の影響 >

マクロ気孔率が異なる触媒構造体を用いたメタノールからオレフィンへの（MTO）反応についての生産時間実験の結果が図 8 及び表 6 に示されている。

## 【0193】

【表 6】

サンプル	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> アルカン	C <sub>5</sub> +
75%	1.4	9.4	43.1	14.4	2.1	29.5
68%	1.8	9.3	42.3	14.5	3.0	29.1
55%	1.5	14.1	41.7	15	4.4	23.3

表 6：90%のメタノール変換率における異なる気孔率を有する構造体の選択性（％）  
（65重量%のZSM-5／35重量%のバインダ、450℃）

## 【0194】

比較的高い気孔率（75％）において、68％気孔率を有する標準触媒と比べて安定性が著しく高まる。構造中に55％気孔率を有するサンプルは低下した安定性を示した。

## 【0195】

気孔率の差は専ら開放全面領域の差の結果であるため、構造体の気孔率の大小に応じて、構造体を通る気体の速度は速く又は遅くなった。このように、物質及び熱伝達特性も影響を受けた。バルクの物質及び熱伝達が比較的小さく、流れ方向の孔が比較的大きいと、反応器の入り口で触媒表面上のメタノール濃度が比較的低くなることがある。従って、より少ない熱が局所的に放出され、従って、発熱性MTO反応からの熱の発生が、同量の触媒についての触媒床の比較的最長い長さにわたって広がり得る。従って、ベッドは更に分散される。このように、コークス化を減らすことができる。

## 【0196】

比較的高い気孔率を有する床における初期活性は比較的低いことに注意すべきである。なぜなら、反応の始動段階において、比較的低い気孔率を有するサンプルと比べて、完全な変換を達成するのに比較的最長時間かかるからである（45分対15分）。更に、高い気孔率を有する触媒床では100％変換は決して達成されなかった。更に、反応器が完全に断熱的でなく、反応器の表面を介していくらかの熱伝達が生じる場合、より長い床が、外部とより多くの熱を交換することができる。従って、反応の発熱的な性質による触媒床の温度上昇は、比較的低い気孔率を有する構造体と比べて、比較的小さいことがある。

## 【0197】

表 6 に示された結果から、異なる気孔率を有するサンプル間でプロピレン選択性の明確な差はないことが分かる。一方で、エチレン収率は、低気孔率を有する構造体で比較的高い。触媒床内部の温度は触媒の単位体積当たりの変換されたメタノール量に依存するので、高密度構造は、ファイバー内部に比較的高温を有し、分解速度を高めることが期待されてよい。反応器内部の比較的高温は、選択性にも著しい影響を有することがある。

## 【0198】

結果は、比較的高い温度がエチレン選択性を助長し、重オレフィン選択性を低下させることを示している。重アルケンの分解速度が高まり、結果として、エチレン収率が比較的高くなり、C<sub>5</sub>～C<sub>7</sub>のアルケンの収率が比較的低くなる。一方で、最も低い気孔率を有する構造体における増加した圧力降下は、選択性に影響を与えることがある。

## 【0199】

## &lt; 2B.3 ファイバー積層の影響 &gt;

本発明のシリカ／リン酸アルミニウム二成分バインダ触媒の異なるアーキテクチャがロポキャストされた。構造体中のチャンネルのアーキテクチャと、従って拡散経路及びねじれは、ロポキャストプロセス中の異なる層の積層を変えることによって変化される。より詳細に、1-1及び1-3積層を有する3DFD構造体が、0.9mm直径のノズルと、1

10

20

30

40

50

、1 mmのプログラムされたファイバー間距離とを用いて製造された。

【0200】

1 - 1 積層された3DFD構造体は、二方向に比較的小さな半径方向のチャンネル(1 . 1 × 0 . 45 mm)と組み合わせた、流れ方向の直線状のチャンネル(1 . 1 × 1 . 1 mm)を有する。直線状のチャンネルを有する構造化された支持体は、流れ中に非常に小さなねじれを有し、試薬のバックミキシング及び広い接触時間分布を克服するのに役立つ。1 - 1 構造のファイバーは正方対称を示す。そのような正方構造(1 - 1 3DFD構造)の光学顕微鏡画像が、図9A(側面図)及び図9B(上面図)に示されている。

【0201】

1 - 3 積層された3DFD構造体は、流れ方向に「ジグザグ」チャンネル(即ち、蛇行パス)(1 . 1 × 1 . 1 mm)を有し、二つの半径方向に比較的小さな直線状のチャンネル(1 . 1 × 0 . 45 mm)を有する。流れ方向に蛇行チャンネルを有する1 - 3 積層された構造体は、面心対称を有する。そのような面心構造(1 - 3 3DFD構造)の光学顕微鏡画像が図9C(側面図)及び図9D(上面図)に示されている。しかし、1 - 3 積層された3DFD構造体に用いられる材料は、図9C及び図9Dに示されるのとは異なる寸法を有する。この構造体の触媒試験用に適用された寸法は、それぞれ、図に示された700 µm及び200 µmの代わりに1100 µm及び450 µmである。

【0202】

構造化された触媒及び充填層間の差を評価するために、ロボキャストされた構造体として同じゼオライト バインダ組成物を有するペレットも押出しによって生産された。直径2 mm及び長さ15 mmの等しい質量のペレットを触媒試験のために反応器に入れた。

【0203】

異なるアーキテクチャを有する本発明の二成分バインダシリカ/リン酸アルミニウムZSM-5触媒についての生産時間の関数としてのメタノールからオレフィンへの変換率(65重量%のZSM-5 / 35重量%の二成分バインダ、450 )が図10に示されている。

【0204】

異なるアーキテクチャを有する本発明の二成分バインダシリカ/AlPO<sub>4</sub>触媒の90%変換率における選択性(35重量%の二成分バインダ対65重量%のZSM-5触媒材料、450 )が表7に与えられる。

【0205】

10

20

30

【表 7】

サンプル	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> アルカン	C <sub>5</sub> +
シリカ/ AlPO <sub>4</sub> 1-1 直線 状チャンネル	2.6	12.0	42.7	12.7	0.3	29.7
シリカ/ AlPO <sub>4</sub> ペレット	0.7	5.8	47.1	13.9	0.9	31.6
シリカ/ AlPO <sub>4</sub> 1-3 ジグ ザグチャンネル	1.2	7.4	47.2	14.3	1.9	28.0

表 7：90%の変換率における異なるアーキテクチャを有する本発明の  
二成分バインダシリカ／AlPO<sub>4</sub>触媒の選択性（%）  
（65重量%のZSM-5／35重量%の二成分バインダ、450℃）

## 【0206】

図10の触媒結果は、直線状のチャンネルを有する構造体と比べて、68%の気孔率（流れ方向にジグザグチャンネルを有する構造）を有する触媒の充填層又は1-3アーキテクチャを用いることで安定性が著しく向上することを示す。しかし、直線状のチャンネルを有する1-1構造体の初期変換率が比較的高く、不活性化が比較的早い。

## 【0207】

表7から、充填層及びジグザグ1-3チャンネルサンプルの軽オレフィンへの選択性も直線状のチャンネルを有する構造体よりも著しく良好であることが分かる。ジグザグチャンネルを有する構造化触媒は、充填層よりも僅かに良好に機能し、全体として約69%のC<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>オレフィン選択性を有する。

## 【0208】

ジグザグチャンネルを有する充填層又は構造体を用いる際に形成される流れの乱流が、構造体から反応熱を比較的効率的に除去し、結果として、コークス化による不活性化を遅らせ、副反応を減らす（従って触媒構造体は改善した選択性を示す）ことを結果は示唆している。実際に、不十分な熱の除去又は伝達は、構造体にわたってホットスポットの形成を引き起こすことがある。そのようなホットスポットにおいて、反応の発熱性の性質によって熱が増大し、より速く、より制御されない反応及びより多くの熱の生成がもたらされる。この効果は反応の選択性の喪失、並びに、急速なコークス形成及び不活性化を誘発する。流体流れ中にねじれを生じさせる1-3 3D設計された構造を用いて得られた半径方向の対流を導入することによって、触媒の半径方向の熱伝達特性が改善される。このように、反応は更に制御され、均一であり、従って、ホットスポットの形成を回避し、構造体内部の流れの混合の効率を高め、今度は比較的低い、場合によっては異なるコークスをもたらす。比較的高い混合効率によって、発熱反応の熱をより良好に除去することができ、その結果、1-3構造化触媒の表面における温度が比較的低くなりもする。

## 【0209】

触媒の選択性及び安定性においても同様であるが、充填層は、1-3構造化触媒と比べて、バルク物質拡散及び比較的大きな圧力降下に大きな欠点を依然として有する（バルク物質及び熱伝達特性は、1-1構造と比べて、ジグザグチャンネル及び流れ中の大きなねじれを有する構造中で比較的良好である）。1-3構造体は圧力降下のためのフォームと同

じ範囲であることが示され、同じ外表面積における充填層の圧力降下よりも依然として1桁小さい。1 - 1積層を有する構造体は、1 - 3積層を有する構造体よりも依然として約3 . 5倍低い圧力降下を示した。

#### 【0210】

安定性と、メタノールからオレフィンへの変換の選択性に対するZSM-5の異なるバインダの影響が実施例2に示された。

#### 【0211】

強酸性度（及び比表面積）の減少によって、リン酸アルミニウムバインダを使用する際、反応の選択性（即ち、軽オレフィンに対する選択性）が改善したことが示されている。しかし、もしリン酸アルミニウムが単一バインダとして使用されると、触媒の安定性は、恐らく活性サイトの大きな減少によって、低い。

10

#### 【0212】

実施例2の結果は、シリカバインダと組み合わせてリン酸アルミニウムを使用する本発明の二成分バインダシステムが、触媒の寿命を著しく改善し、一方で、軽オレフィンへの優れた選択性は影響を受けなかったことを実証している。これは、二つの異なるバインダの使用と、触媒構造体におけるそれらの相互作用との組み合わせ的な（相乗）効果を示し、最終的な構造体の安定性と、軽オレフィンへの選択性にとって有益である。

#### 【0213】

本発明の触媒構造体の得られた安定性及び選択性の程度は、使用された構造化触媒の種類、即ち、使用された二つの無機バインダの種類、使用された触媒材料、及び触媒構造体のアーキテクチャに依存する（そして、その構造体を使用される用途の観点で評価される）。

20

#### 【0214】

二つの（異なる種類の）無機バインダを含む触媒のアーキテクチャを変化させることによって、触媒の更に良好な寿命及び選択性を得ることができる。触媒の安定性は、ファイバー直径を小さくし、気孔率を高めるのに伴って改善した。一方で選択性は、構造的特徴（ファイバー直径及び気孔率）の変化によって僅かに影響を受けただけであった。1 - 3アーキテクチャ（流れ方向のジグザグチャネル）を有するシリカ/リン酸アルミニウムZSM-5触媒構造体は、流れ中のねじれによって（即ち、この種類の構造化触媒の比較的良好な物質及び熱伝達特性によって）、直線状のチャネルを有する1 - 1構造と比べて改善した安定性及び選択性を示した。

30

#### 【0215】

従って、触媒のアーキテクチャの変化がその触媒特性に大きな影響を与えることが示された。従って、検討中の用途の機能において、触媒アーキテクチャは更に調整さえされる。より詳細に、気孔率、壁の厚さ、及びチャネルのアーキテクチャが、触媒特性の変化及び促進バインダの添加とは独立に変えられてよい。より複雑な設計も可能である。例えば、触媒床の壁、中心、上部又は底部に、比較的多い又は比較的少ない触媒を有する勾配構造；或いは、更に良好な混合効率のために、らせん状のチャネルを有する回転構造（即ち、後の層が前の層に比べて数度だけ回転されている）、又はシフトされたらせん状チャネルである。

40

#### 【0216】

例としてMTO反応をとると、触媒床の先頭に高い気孔率を有する勾配構造、続いて触媒床の末端に向かって触媒の密度が増加することが有益であり得る。このように、反応の熱は触媒床の長さによって比較的良好に消費される。実際に、メタノール分子が触媒に当たる可能性は、触媒床の先頭では低い。なぜならメタノール濃度がMTO反応のその時点において依然として高いからである。メタノール濃度が減少するにしたがって、メタノールが触媒に当たる可能性が密度の増加とともに高まり、結果として反応熱がより良好に拡散する。

#### 【0217】

例えば、回転構造は、比較的低い圧力降下において高い混合挙動を有することができる

50

。

【0218】

更に、バインダの量と、異なるバインダの比が、構造体が使用される用途に従って変えられてよい。ロボキャスト技術の使用と懸濁組成物の注意深い選択が、触媒システムの最適化によるプロセスの強化において非常に有利であり得る。

【0219】

本記述と実施例1及び2から、本発明は、従来技術の触媒組成物及び構造体の欠点を克服する、改善した触媒組成物及びそれから作られた触媒構造体を提供することになる。

【0220】

本発明は、（従来技術の触媒構造体と比べて）改善した機械的特性及び物理化学的特性を有する（固有の）触媒構造体を提供する。

10

【0221】

本発明の（固有の）触媒構造体は、（従来技術の触媒構造体と比べて）改善した触媒特性も有する。

【0222】

より詳細に、本発明の構造体における活性触媒成分の有効性は、従来技術の触媒構造体と比べて、改善されている。

【0223】

三次元ファイバー堆積等の急速試作技術を使用することによって、異なるアーキテクチャを有する周期的な触媒支持体の製造が可能となり、上記触媒は構造体にわたって非常に均一である。より詳細に、3D印刷技術、有利に三次元ファイバー堆積技術を使用することによって、触媒の活性、選択性、及び安定性を改善するために触媒のアーキテクチャを最適化することができ、改善した物質及び熱伝達特性がもたらされる。ファイバーの積層は、最終的な触媒の物質及び熱伝達特性と圧力降下とに大きな影響を与える。構造体の層の積層を変化させることによって、乱流を導入する非常に周期的な構造体を形成することができることが示された。ねじれに関連した態様（混合、接触時間など）及び全ての利用可能な触媒表面における拡散の容易さは、活性、選択性、及び安定性における性能に明らかに影響を及ぼす。

20

【0224】

更に、自立触媒の製造のためにロボキャスト技術を使用することによって、構造体中の活性成分の有効性を改善し、例えば当技術分野で知られたコートされた構造化支持体と比べて、反応器容積当たりの活性材料の充填量を増加させる。更に、固有の触媒構造体の直接合成は、支持に続いて触媒の十分な充填量を達成するために一又は複数のコーティングを製造するのと比べて、製造中に少ないプロセスステップを必要とする。

30

【0225】

以上の実施例は本発明の触媒構造体を得るためにロボキャスト製造方法を用いて描写されてきたが、当業者には、本発明の触媒構造体を得るために他の種類のコロイド状セラミック成形技術（従来の押出成形、フォーム製造、ウォッシュコーティング等）も適用できることが明らかであろう。

【図 1】

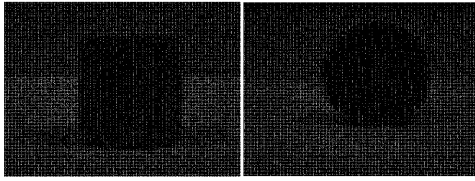


Fig. 1

【図 2】

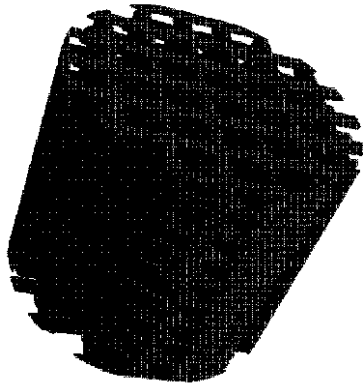


Fig. 2

【図 3】

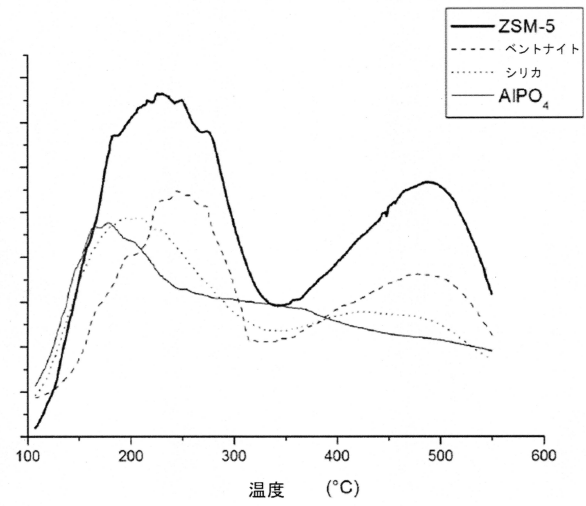


Fig. 3

【図 4】

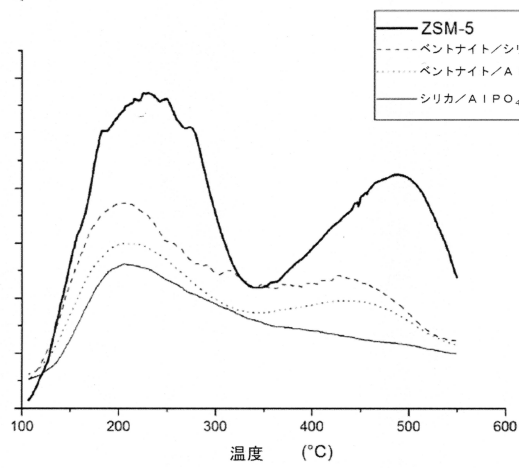


Fig. 4

【図 5】

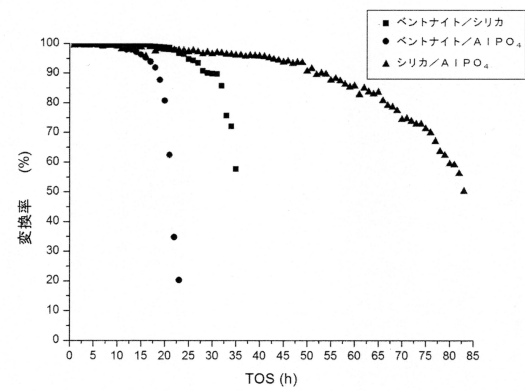


Fig. 5

【図 6】

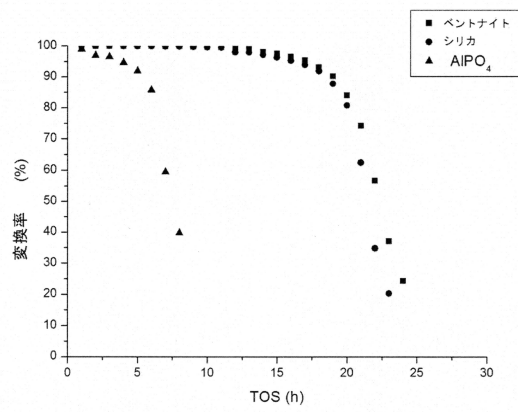


Fig. 6

【図 7】

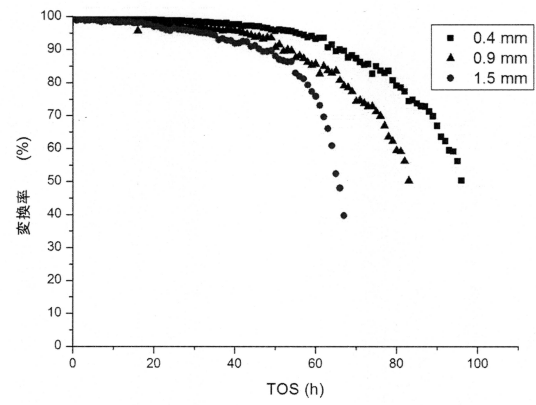


Fig. 7

【図 8】

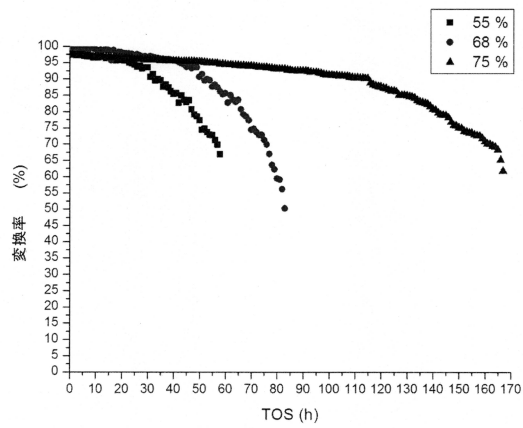
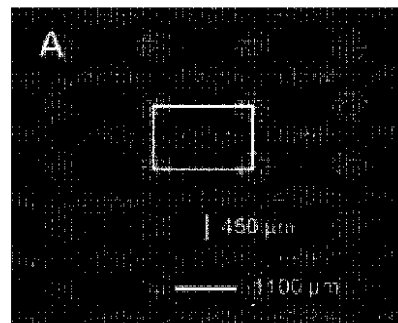
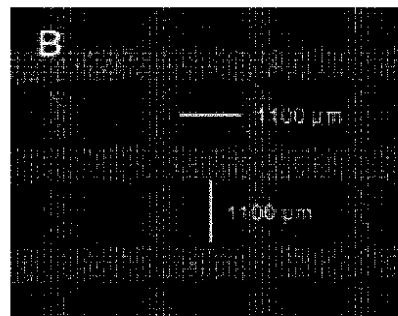


Fig. 8

【図 9 A】

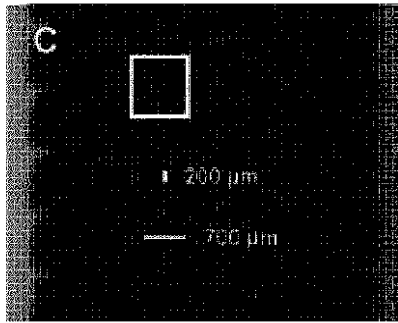


【図 9 B】

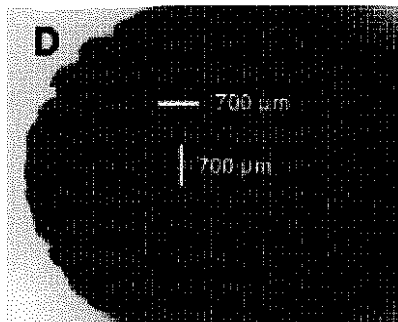




【図 9 C】



【図 9 D】



【図 10】

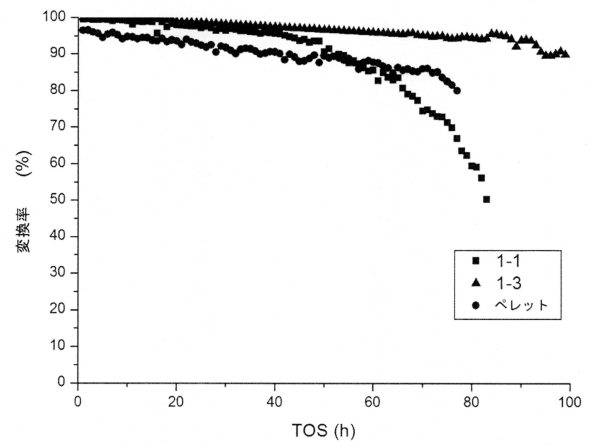


Fig. 10

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C	11/06	(2006.01)	C 0 7 C 11/06
C 0 7 C	11/08	(2006.01)	C 0 7 C 11/08
C 0 7 C	1/32	(2006.01)	C 0 7 C 1/32
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0

(74)代理人 100133400

弁理士 阿部 達彦

(72)発明者 ステーフエン・ミューレンス

ベルギー・B - 2 4 0 0・モル・ブーレタング・2 0 0

(72)発明者 リディア・プロタソヴァ

ベルギー・B - 2 4 0 0・モル・ブーレタング・2 0 0

(72)発明者 ヤスペル・レフェヴェレ

ベルギー・B - 8 6 5 0・モールセレ・カレストラート・4 2

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 米国特許出願公開第2 0 1 1 / 0 1 2 9 6 4 0 ( U S , A 1 )

特表2 0 0 4 - 5 3 7 3 9 8 ( J P , A )

特開平0 4 - 3 5 4 5 4 1 ( J P , A )

特開2 0 1 4 - 0 7 6 4 2 0 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4

B 2 8 B 1 / 3 0

C 0 7 C 1 / 3 2

C 0 7 C 1 1 / 0 4

C 0 7 C 1 1 / 0 6

C 0 7 C 1 1 / 0 8

C 0 7 B 6 1 / 0 0