

## 《解説》

## ゼオライト触媒と低級オレフィン合成

化学技術研究所 高谷晴生

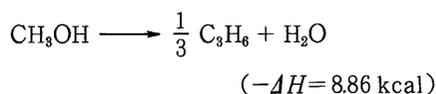
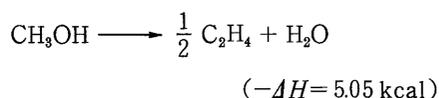
エチレン、プロピレン等の低級オレフィン是我国では石油ナフサの熱分解により製造されており、サウジアラビア、カナダ、アメリカ等ではエチレンは天然ガス中のエタン、プロパンを分解して製造される。C1化学は石油ナフサ以外の多様な炭素資源から基礎化学品を製造しようとするものであるが、C1化学によっても低級オレフィンが合成できる。C1化学は石炭、重質油、天然ガス、製鉄炉ガス等から製造される合成ガス(COとH<sub>2</sub>の混合ガス)を直接の原料とするもので、通商産業省工業技術院の大型プロジェクトとして現在進行している。C1化学の原料としては合成ガス以外にもメタノールが取り上げられているが、メタノールを原料としても低級オレフィンが合成できる。ゼオライトは合成ガスとメタノールの両者を原料とするオレフィン合成に対して有効な触媒として注目されている。ゼオライトの有する酸性、及び形状選択性を基盤に、さらに金属修飾等を行って触媒とするが、メタノール原料の場合の方が、触媒が単純で、且つ、低級オレフィンの選択率も高い。故に、メタノール原料について先

に紹介し、次いで合成ガス原料について紹介する。

なお、幾つかの総説がすでに著されているので参照されたい<sup>1-5)</sup>。

## 1. メタノールを原料とするオレフィン合成

メタノールを原料とする低級オレフィン合成は次式のように水の生成と発熱を伴う反応である。



ゼオライト触媒を用いるメタノールからの炭化水素合成は米国モービル社により研究が始められた<sup>1)</sup>。この反応はメタノールからのガソリン合成を目的としてなされたが芳香族に富む高オクタン価ガソリンの合成が可能である。図1にはHZSM-5触媒を用いた時の接触時間(LHSV<sup>-1</sup>)に対する生成物の変化を示した<sup>6)</sup>。この図からメタノールが炭化水素と

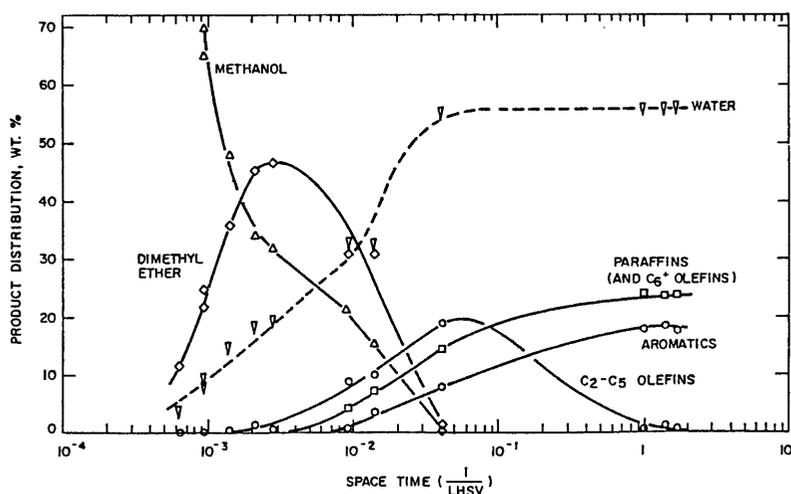
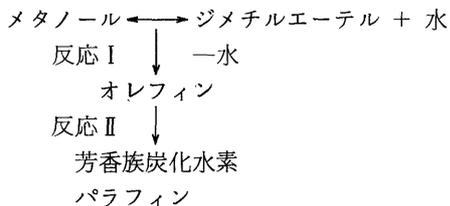


図1 メタノール転化反応

触媒：ZSM-5，温度：370℃，圧力：1気圧

水に次式のように逐次的に変化していくことが分る。



従ってオレフィン合成の為には反応 I を促進し、反応 II による芳香族炭化水素とパラフィンの生成を抑えれば良い。反応 II は水素移行を伴うものであり、芳香族炭化水素とパラフィンの両者が同時に生成する。メタンもパラフィンとして生成するがその量は多くない。最近、反応 I と反応 II の速度定数  $K_1$  と  $K_2$  の測定が行われた<sup>6)</sup>。オレフィンの生成速度はメタノール+ジメチルエーテル量に対して一次であるとし、又、芳香族炭化水素+パラフィンの生成速度はオレフィン量に対して一次であるとして求められている。その結果を図 2 に示す。用いた触媒は  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比が 500 の HZSM-5 ゼオライトで測定温度は 400°C、450°C、500°C の 3 点である。オレフィン生成反応の見掛けの活性化エネルギーが 19.3 kcal/mol であり、又、芳香族炭化水素の生成速度は温度に依存しないと言う結果が得られており、高温条件がオレフィン生成に有利なことが分る。

反応 I と反応 II で示した反応機構は生成物をオレフィン、パラフィン、芳香族に大別して説明したものであり、反応 I の生成物であるオレフィンも一般には複数の反応の結果である。メタノール+ジメチル

ルエーテルから直接生成する生成物は低級オレフィンであるが、低級オレフィンは重合あるいはメタノールと反応して、より炭素数の多いオレフィンになり、次いで分解して低級オレフィンに変る<sup>3)</sup>。これ等のオレフィンのゼオライト触媒上での反応性の検討が三種の ZSM-5 ゼオライトについてなされている<sup>7)</sup>。図 3 は  $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$  のオレフィンを 400~600°C の温度条件下で反応させた結果であるが、Ca 変性ゼオライト、スチーム処理したゼオライトでは、エチレン原料の時を除いて、各反応温度での生成物組成は反応原料の種類に依らずほぼ同一の組成になっている。生成物の大部分は  $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$  のオレフィンであ

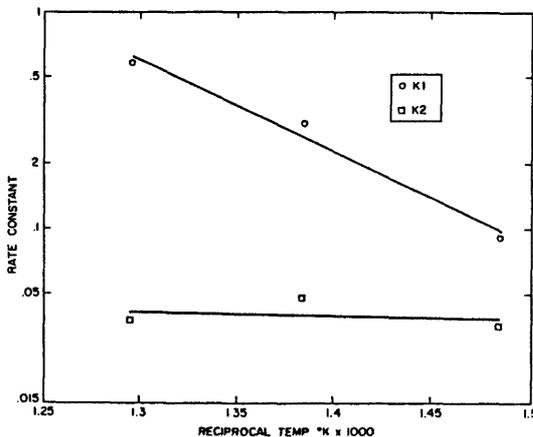


図 2 アレニウスプロット

$K_1$  : オレフィンの生成速度定数

$K_2$  : 芳香族炭化水素+パラフィンの生成速度定数

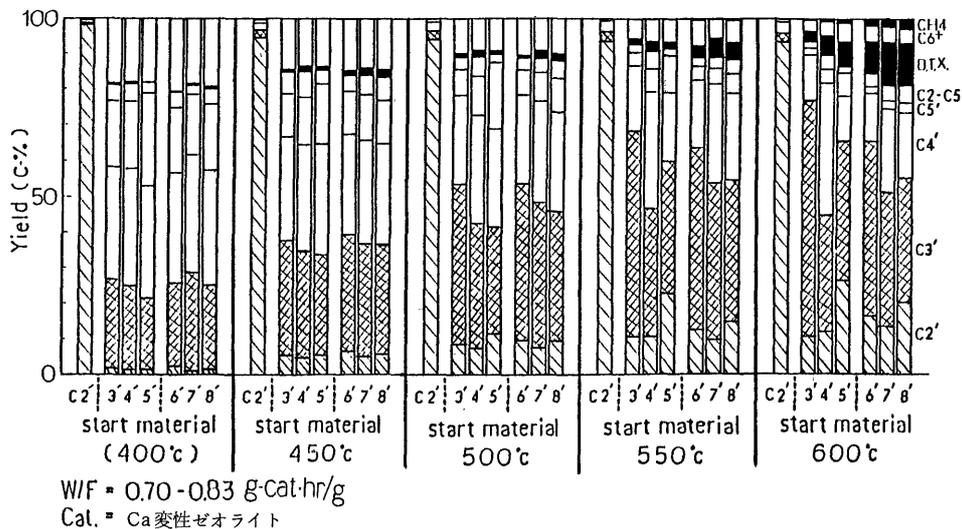
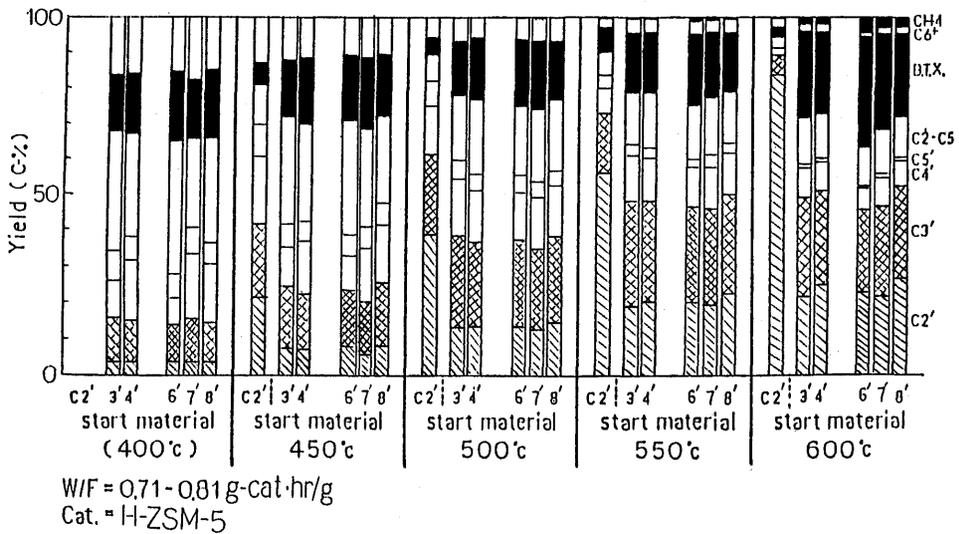
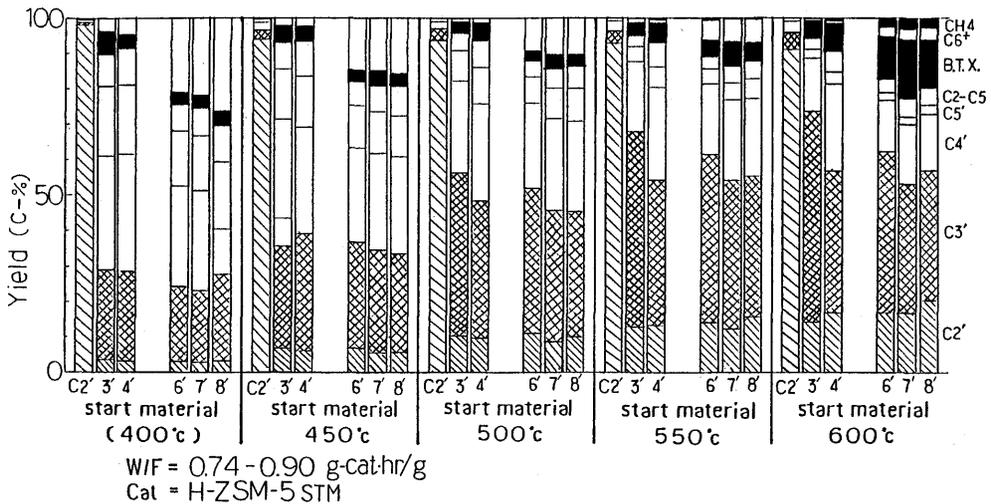


図 3-1 Ca 変性ゼオライトを用いた  $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$  オレフィンの反応

図3-2 H-ZSM-5を用いたC<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>オレフィンの反応図3-3 H-ZSM-5<sub>STM</sub>を用いたC<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>オレフィンの反応

り、これ等のゼオライト上での重合反応と分解反応の速度が速いことを示す。一方、HZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=200$ ) 触媒上では、水素移行反応が進行し、かなりの量の芳香族化合物とパラフィンが生成している。

反応Iは複数の反応からなるが、はじめに生成するのは低級オレフィンであるから、逐次反応である重合あるいはメタノールとの反応を抑えて低級オレフィンの選択率を高めることは可能であろう。しかし、オレフィンの触媒上からの脱着速度は遅く、図3で示したような反応が速い速度で進む。逐次反応を抑制するには触媒的にいろいろ工夫が必要である。

以下に、反応IIの抑制及び低級オレフィン選択率の向上を目的にゼオライト触媒について為された結果を紹介する。

### 1.1 ゼオライトの酸性と低級オレフィン選択性

ゼオライトの強酸量とC<sub>4</sub>-オレフィン、C<sub>4</sub>-パラフィン、芳香族炭化水素化合物の関係がItoh等<sup>8)</sup>によって調べられている。触媒はモルデナイト、ZSM-5、Y型ゼオライトのプロトン型、カチオン交換型ゼオライトが対象になっており、その結果を図4に示したが、強酸量とC<sub>4</sub>-選択率が相関しており、触媒の種類に特に依っていない。強酸量はアンモニアを用いる昇温脱離法において573 K以上の温度で脱

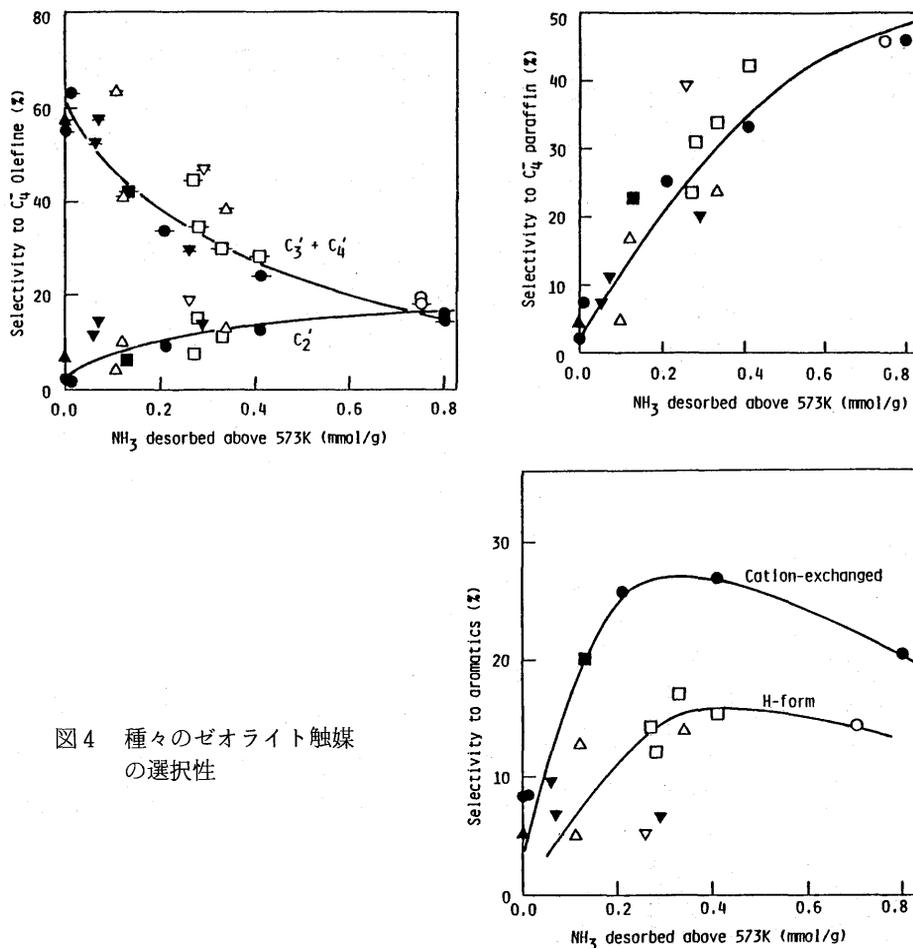


図4 種々のゼオライト触媒の選択性

離していくアンモニア量であり、強酸量が少ない時に全 $\text{C}_4$ -オレフィンが多く、 $\text{C}_4$ -パラフィンと芳香族化合物は少ない。菊地ら<sup>9)</sup>は高シリカのZSM-5型ゼオライトを用いると低級オレフィン選択率が高くなることを報告しているが図4の結果はこの報告と一致する。図5にはHZSM-5の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を変えた時のChang等の結果を示す<sup>6)</sup>。アルミニウム量が強酸量にはほぼ比例すると考えられるからこの結果も強酸量が少ない時に低級オレフィンが多くなることを示しているが、同時にメタノール転化率も低下している。又、図5の結果では一部の $\text{H}^+$ を $\text{Na}^+$ で置換しても選択性はその残存プロトン量で決まることを示す。図5は図1の接触時間-選択率の相関と同様の内容であり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が小さい時、すなわち酸量が多い時は接触時間が長くなったことに相当する。この図から、芳香族炭化水素生成時の水素移行反応の水素の受け皿の役割をおもに低

級オレフィンがはたしていることが分る。

## 1.2 小さな細孔径を有するゼオライトによるオレフィン合成

小さな細孔径を持つゼオライトを用いて70%を超える高い低級オレフィン選択率を達成した例が多く報告されており、表1に代表例を示した<sup>10~12)</sup>。チャバサイト、エリオライト、ZSM-34の細孔は小さく(3.6~5.2Å)、低級オレフィン、パラフィンは通過できるが、芳香族化合物は通過できない。これらの高選択性ゼオライトの欠点は炭素質の析出による活性劣化の著しい点で、数時間の内に劣化してしまう。表2にMg変性ZSM-34触媒<sup>13)</sup>の例を示したが、メタノール転化率50%迄の寿命は10時間に達していない。これ等のゼオライト内には大きな径を持つ室があり、細い細孔はこの室の窓に相当する。この室内では芳香族化合物が形成されるが、これ等が細孔の細い部分(窓)を通過できず、蓄積してしま

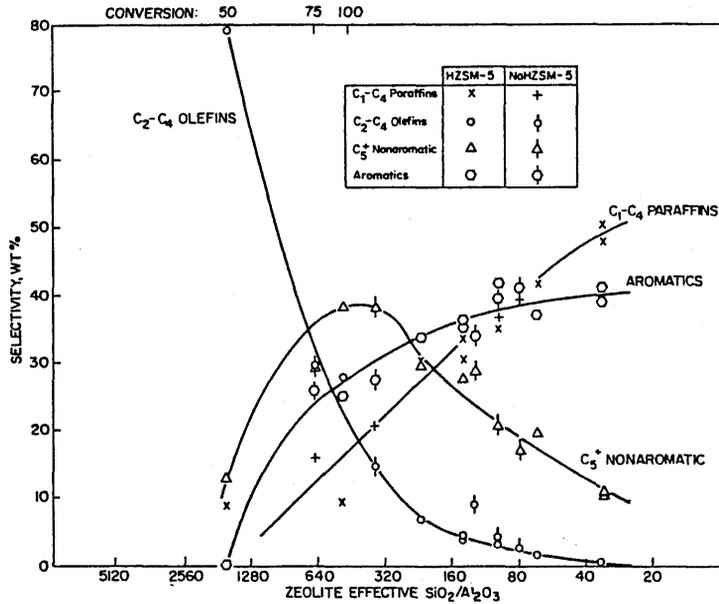


図5 HZSM-5を用いるメタノール転化反応

温度：371℃，圧力：1気圧

表1 各種ゼオライトの低級オレフィン合成能

	Mn 交換チャバサイト・エリオナイト 3.6A×3.7A	エリオナイト 3.6A×5.2A	ZSM-34
T/℃	400	370	371
P/atm	0.5	1	1
LHSV/h <sup>-1</sup>	(生成物中のDME) 11.5 wt%	1	WHSV 2.9
転化率/%		9.6	87
生成物 wt%			
C <sub>1</sub>	3.1	5.5	3.0
C <sub>2</sub>	34.8	36.3	50.9
C <sub>3</sub>	0.9	0.4	0.5
C <sub>4</sub>	33.2	39.1	27.3
C <sub>5</sub>	4.6	1.8	0.3
C <sub>4</sub> <sup>+</sup>	7.4	9.0	8.7
C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	2.6	5.7	4.1
C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	1.9	2.2	5.8
文献	10	11	12

表2 Mg 変性 ZSM-34 によるメタノール転化率 50% における触媒寿命と C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> オレフィン選択率

回	1	2	3	4	5
メタノール転化50%の寿命 (hr)	8.8	8.2	7.2	7.8	9.8
メタノール転化50%の選択性 (wt%)					
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	63	60	62	63	64
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	25	26	26	24	21
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	4	3	4	4	4

- Mg = 4.0 wt%
- WHSV = 2.1 (メタノール(37.2 wt%) / H<sub>2</sub>O(62.8 wt%))
- 400℃, 1 atm

酸処理で壊すことにより取り出し、GCMSで測定している。その結果を図6に示したが、四環化合物であるピレンまでの大きさの化合物が見出されている。従ってこれ等の炭素質が生成できない程度の細かい細孔径を結晶内全体に亘って有するゼオライトが理想的な低級オレフィン合成触媒であると言える。なお、反応後の触媒を四塩化炭素で洗浄し、結晶外表面の炭素質を溶解させると、ピレンより重質の物が生成している。

これ等の炭素質物質は焼成により除去でき、触媒

うため劣化すると考えられる。表1の例でもメタンを含むかなりのパラフィンが生成しているが、前述した反応式に従えばこのパラフィンの生成は即、芳香族の生成を意味することになる。

最近、McLaughlin等<sup>14)</sup>はチャバサイトの細孔内に蓄積した炭素質物質をチャバサイトの骨格構造を

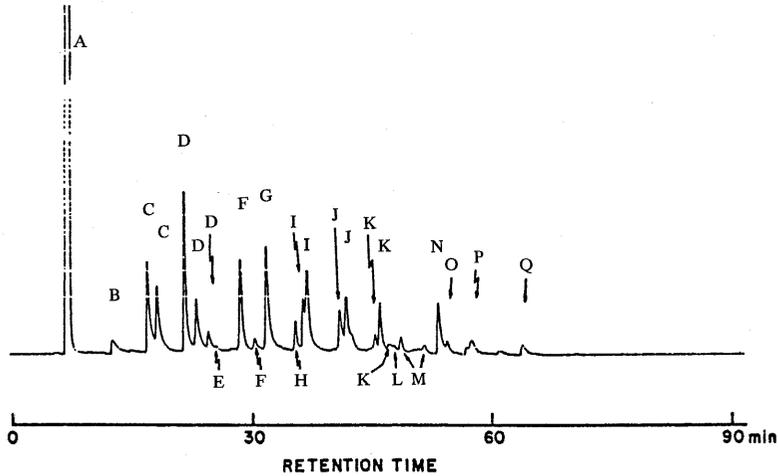


図6 活性化劣化後のチャバサイトを酸処理し、次いで四塩化炭素により抽出した炭素質成分のガスクロマトグラム

GC-MSで同定した成分

A	Carbon tetrachloride (Solvent)
B	Toluene
C	Xylenes
D	Various isomers of trimethyl benzene
E	Indene
F	A mixture of C <sub>4</sub> alkyl derivatives of benzene with tetramethyl benzenes as the most likely candidates. Also evidence for small amounts of methyl indane.
G	Naphthalene
H	Various isomers of trimethyl ethyl benzene
I	The two isomers of methyl naphthalene
J	Isomers of dimethyl naphthalene
K	Trimethyl naphthalenes are the most likely candidates although there is some evidence for other C <sub>3</sub> alkyl side chain derivatives as well
L	Diphenyl methanone
M	Tetramethyl naphthalenes are the most likely candidates although small amounts of methyl derivatives of fluorene are suspected.
N	Anthracene or phenanthrene (on the basis of the mass spectral information alone these species were indistinguishable).
O	A mixture of dimethyl C <sub>3</sub> alkyl derivatives of naphthalene.
P	Methyl phenanthrene
Q	Pyrene or fluoranthene (on the basis of mass spectral information alone the species were indistinguishable).

App. Cat., 6, 307(1983)

の再生は容易に行い得るが、真のオレフィン選択率は炭素質の生成に見合うだけ小さくなる。又、焼成処理によりゼオライトが高温に曝らされることになり、触媒性能の劣化が促進される問題がある。

### 1.3 修飾ゼオライトによる低級オレフィン合成

ゼオライトを修飾することにより、酸強度、酸量、活性点近傍の空間の広さ等を制御し、選択性を高めようとするものである。実際にこのような物性を有する触媒が調製できたのかと言う点の確認が十分になされていないが、修飾により、低級オレフィン

選択率は増加する。金属修飾する時に修飾に用いられた金属は2価のMg, Ca, ZnとMnが多く、表3に例としての結果<sup>15)</sup>を示した。この例の結果ではメタノール転化率は100%で、C<sub>3</sub>化合物中の中の1/3はプロパンであり、エチレン+プロピレン選択率はあまり大きな値でない。表4にはMg/Mnで修飾したZSM-12の例を示したが<sup>16)</sup>、プロピレンの選択率がほぼ60%に達している。又、ZSM-5型ゼオライトの合成時に同時にアルカリ土類塩を仕込む方法において、アルカリ土類としてCaを用い

表3 修飾ZSM-5触媒

Catalyst	Hydrocarbon yields / wt %*									
	Temp.	C <sub>2</sub> <sup>a</sup>	C <sub>3</sub> <sup>b</sup>	C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>	T	X	C <sub>9+</sub>	A	
HZSM-5	290	21	21	19	19	2	8	12	22	
MgO/HZSM-5	310	22	20	12	23	3	12	9	24	
ZnO/HZSM-5	309	23	27	20	14	1	11	4	16	
CaO/HZSM-5	319	21	33	13	17	1	9	6	16	
MgO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5(I)	300	19	42	11	15	1	7	5	13	
MgO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5(II)	310	21	25	14	23	2	11	5	18	
MgO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /HZSM-5(I)	300	14	14	22	27	4	12	8	24	
MgO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /HZSM-5(II)	310	16	13	19	29	3	13	7	23	
ZnO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5	294	19	21	37	11	1	8	3	12	

\* T, toluene; X, xylene; A, total aromatics  
a, b; olefine + paraffin

表4 修飾ゼオライト

実験番号	5
触媒	Mg/Mn-ZSM-12
SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(180/13)
WHSV MeOH	2.1
H <sub>2</sub> O	3.5
温度(°C)	450
連続運転時間(hrs.)	2
炭化水素への転化率(C mol%)	91.9
炭化水素への選択率(wt%)	
CO <sub>x</sub>	0
C <sub>1</sub>	0.5
C <sub>2</sub> <sup>0</sup>	0.1
C <sub>2</sub> =	3.8
C <sub>3</sub> <sup>0</sup>	2.5
C <sub>3</sub> =	59.5
C <sub>4</sub> <sup>0</sup>	6.1
C <sub>4</sub> =	16.9
C <sub>5</sub>	1.2
C <sub>6</sub>	0
液体	9.6
C <sub>2</sub> ~C <sub>4</sub> =	80.2

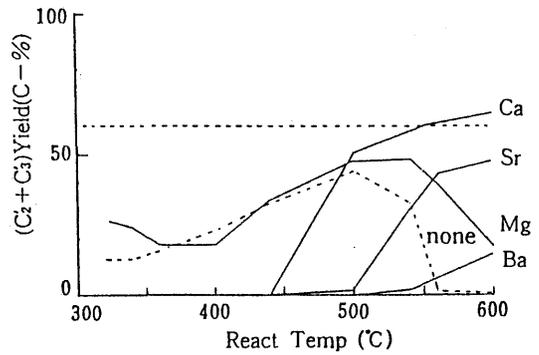


図7-1 アルカリ土類金属含有ゼオライトのメタノール転化活性(LHSV=2hr<sup>-1</sup>)

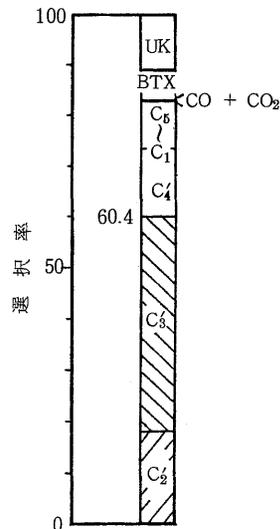


図7-2 540°C, Ca含有触媒

ると 600℃においてエチレン+プロピレン選択率がほぼ 70%に達する値が得られる(図 7-1)<sup>17)</sup>。図 7-2にCaを含有するゼオライトの 540℃の時の生成物組成を示したが、メタノール転化率は 100%であり、BTXは 5%程度である。UKで表示した化合物の大部分はC<sub>6</sub>~C<sub>8</sub>のオレフィンである。この結果

表 5 修飾ゼオライト

	リン含有 ZSM-5 5.4A×5.6A	金属含有 ZSM-5型
T/℃	600	400~600
P/atm	1	1.3
LHSV/h <sup>-1</sup>	3.1	WHSV 8
転化率/%	100	95~100
生成物 wt%		気相 82%
C <sub>1</sub>	2.9	4 vol%
C <sub>2</sub>	10.6	20 "
C <sub>3</sub>	0.3	—
C <sub>3</sub> '	41.0	43
C <sub>3</sub>		2
C <sub>4</sub>	18.8	16
C <sub>4</sub> '		10
C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	24.4	
文献	18	20

と表 3の結果を比べると、低温で反応させた表 3の結果では芳香族化合物とパラフィンの選択率が高く、低級オレフィン合成を低温で行う為にはさらに触媒に工夫が必要とされる。

以上の結果は高温条件が低級オレフィン合成に有利なことを示すものであるが、リン酸修飾ゼオライトも高温で高い低級オレフィン選択性を示す(表 5)<sup>18)</sup>。リン酸修飾の酸性度に対する影響はアンモニア吸着熱の測定によりなされており<sup>19)</sup>、図 8に示すように、吸着熱の大きい強酸点の量が著しく減少している。BASF社<sup>20)</sup>も 500℃程度の高温条件下で高い低級オレフィン選択性を示す結果を報告しており、表 5に併記した。

低級オレフィン合成には高温が有利であることは以上のことから明白であるが、問題は高温条件に触媒が耐えられるかと言う点にあり、図 7-1の結果においてアルカリ土類無添加の触媒が高温時に低い選択率になったのは触媒上での炭素質生成によるものと思われる。又、リン酸修飾により強酸量を減少させたことは、炭素質の生成を減少させる意味での耐熱性を高めるのに有効だったと思われる。このような炭素質生成の抑制と骨格構造からの脱アルミ等による触媒劣化に耐える触媒の開発が重要な課題である。

#### 1.4 ゼオライト結晶の外表面の修飾による低級オレフィン選択率の向上

ゼオライト結晶の外表面を被毒して、細孔内のみで反応させ、低級オレフィン選択率を高めようとする試みが為されている。細孔による形状選択性を期待する時には、結晶外表面での反応は望ましいものではない。乾等<sup>21)</sup>は細孔径に比べて大きな径を持つキノリンを用いてゼオライト結晶の外表面を被毒した。結果を表 6に示したが、低級オレフィンの増加は明らかであり、この方法の有効性を示す。

これと似た手法としてZSM-5型ゼオライトの結晶の外表面を厚いシリカ層で覆う方法がある<sup>22)</sup>。この場合は細孔による形状選択性を期待するだけでなくシリカ層内の生成物の拡散効果も期待できる。結晶の内部で生成した低級オレフィンが優先的に触媒から脱離してくることもねらっている。その結果を図 9に示したが、炭化水素への転化率が同程度のところで比較するとシリカ被覆ゼオライトでは明らかにエチレン+プロピレン選択率が向上している。

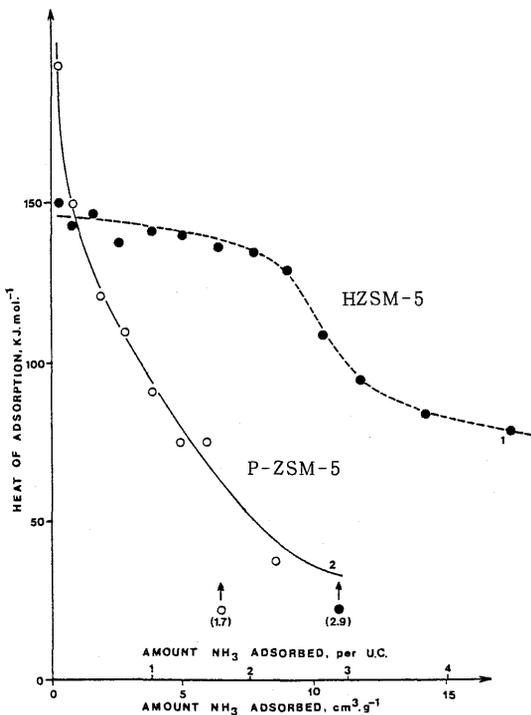


図 8 アンモニア吸着熱

表6 キノリン修飾

被毒処理時間(分)	0	120
メタノール転化率(モル%)	100	98.6
炭化水素収率(モル%)	100	97.2
炭化水素分布(モル%)		
CH <sub>4</sub>	1.4	1.5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	14.6	20.2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.3	0.2
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	19.5	24.8
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6.5	3.9
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	12.8	11.9
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	14.7	9.9
C <sub>5</sub> -脂肪族	12.3	11.7
C <sub>6</sub> -脂肪族	10.7	11.6
A <sub>6</sub>	0.5	0.3
A <sub>7</sub>	1.1	0.5
A <sub>8</sub>	3.3	2.2
A <sub>9</sub>	1.9	1.1
A <sub>10</sub>	0.4	0.2
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> オレフィン	46.9	56.9

2. 合成ガスから低級オレフィンを直接合成する方法

2.1 F.T.(Fischer-Tropsch)触媒とゼオライトとの組合せ

直接法はF.T.合成の一種であり、一般にF.T.合成では特定の生成物の選択率を高くするのは難しい。しかし、ゼオライトの細い細孔径を利用して高い選択率を得ようとする努力がなされている。これ等の研究の大部分はガソリン留分の取得を目的としており、低級オレフィンを合成しようとする研究は少ない。表7にはA型ゼオライト中にイオン交換したCoをCdの蒸気で還元して得た触媒を用いた時の結果を示した<sup>23)</sup>。検出した生成物中のプロピレンの選択率が100%の高い値を示している。この結果は1%の低いCO転化率の例であるが、高い低級オレフィン選択率が得られる可能性を示すものとして興味がある。

一般にある程度のCO転化率を示すような条件で、オレフィン選択率を高めることは難しい。シリカライトにFeを担持した触媒を用いた時の結果を表8<sup>24)</sup>に示す。30%に近い選択率が得られている。一般には、低級オレフィンは触媒から脱離しにくく、従って低級炭化水素の合成には高温条件を必要とする。しかし、高温にすると、メタンも同時に増加してしまう。図10以降に著者等がシリカライトと鉄を組合せた触媒を用いて425~450℃で反応させた時の結果を示した<sup>25)</sup>。触媒は二価あるいは三価の鉄塩をシリカライト合成時に同時に仕込む方法によって合成した。反応の結果を図10に示したが二価の鉄を用いた時はCO転化率が高いが気相成分(C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>成分)と低級オレフィンの選択率は低く、一方三価の鉄を用いるとCO転化率は低い、気相成分と低級オレフィン選択率は相対的に高い。図10-2においてC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>成分の選択率が低いと言うことはC<sub>6</sub>+成分あるいは炭素質の生成が多量であることを意味する。なお、メタノール、エタノールは生成してい

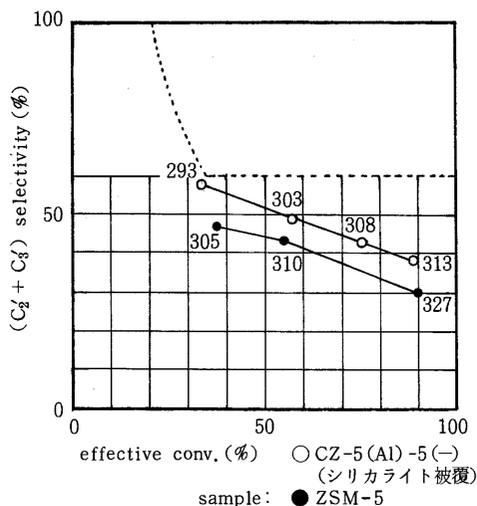


図9 複合ゼオライトのメタノール転化活性  
LHSV=4 h<sup>-1</sup>  
effective conv.(%):炭化水素へ転化したメタノール量

表7 Co<sup>0</sup>-Cd-ゼオライト

実験	触媒	活性化 (H <sub>2</sub> 流下, 1気圧) 段階	反応条件			検出された HC生成物混合物	観察事項
			温度 ℃	全圧 psi	CO:H <sub>2</sub> 比		
1-F-T	Co <sup>0</sup> -CdA	200℃, 5hr	151	95	1:1	プロピレン, 100%	17.5時間中に脱活性化なし
1-F-T	Co-A	200℃, 5hr	150 185	93	1:1	… 根跡量のプロピレン	
1-F-T	Co <sup>0</sup> -CdY	200℃, 25hr	152	95	1:1	主としてCH <sub>4</sub> 根跡量のC <sub>2</sub> ~C <sub>4</sub>	5.5時間後にわずかに比較的高い転化率

表8 シリカライト担持Fe触媒による反応結果

触媒	シリカライト (13.6% Fe)	シリカライト (7.8% Fe 0.9% K)
反応圧力(バール)	21	21
反応温度(°C)	280	280
H <sub>2</sub> /CO比	1	0.9
空間速度(hr <sup>-1</sup> )	1000	1300
生成物分布(wt%)		
CH <sub>4</sub>	18.6	8.6
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.8	8.2
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	11.1	19.3
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0	8.6
C <sub>2</sub> ~C <sub>4</sub> パラフィン	17	0.8

ない。X線回折線の(084)面のd値の測定から3価の鉄は格子中のSiと置換するが2価の鉄は置換していない(図11)。しかし、ゼオライトの仕込み時に2価の鉄と同時にアルカリ土類を共存させると気相成分選択率とエチレン+プロピレン選択率は3価の鉄と同じ程度まで増加する(図12)。しかし、3価の金属にアルカリ土類を添加しても何等、改善は見られなかった。これ等の事実は細孔内にある鉄が低級オレフィン生成活性に寄与し、細孔外の鉄は炭素質、あるいは高沸点物の生成をもたらすが、アルカリ土類添加により、鉄が結晶外に出るのが抑えら

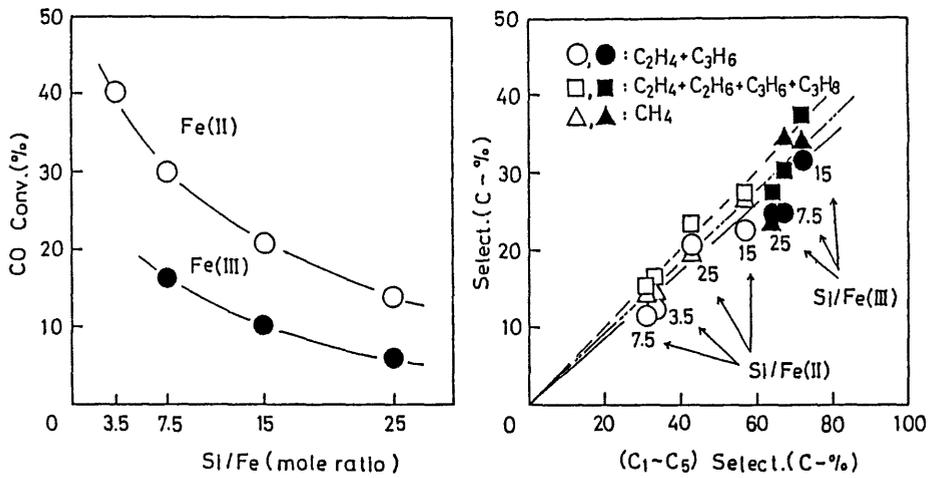


図10 Fe(II)およびFe(III)化合物を用いて合成したZSM-5型ゼオライト  
420°C, SV=1000h<sup>-1</sup>, 10 atm, CO/H<sub>2</sub>=1  
選択率の計算は(反応したCO-CO<sub>2</sub>)を基準にしている

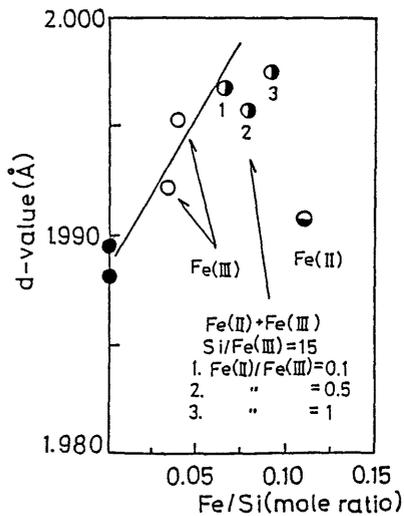


図11 鉄含有ゼオライト触媒の(084)面のd-値

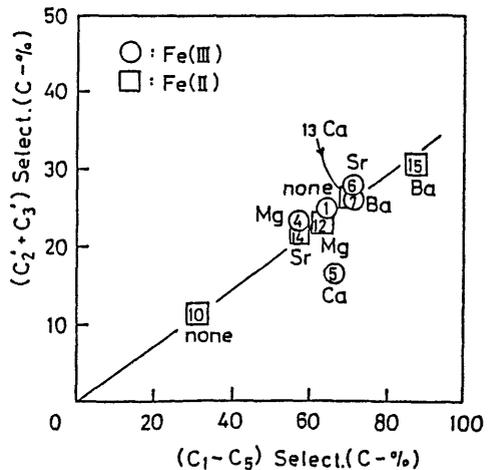


図12 Fe含有ゼオライトに対するアルカリ土類添加の効果

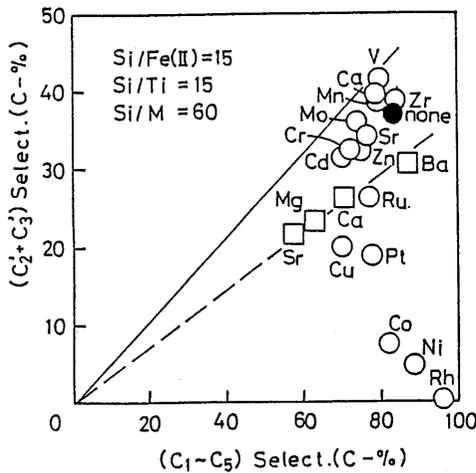


図13 Fe-Ti-Mシリケート触媒  
450℃, SV=1000 h<sup>-1</sup>, 10 atm, CO/H<sub>2</sub>=1

れ、遊離の鉄が生成しなくなったと考えることにより理解できる。さらに種々の金属を用いたFe-M-ゼオライト触媒について検討した結果、Ti, Zr, Mn助触媒の時に比較的高い低級オレフィン選択率が得られた<sup>26)</sup>。そこで、Fe-Ti-ゼオライト触媒にさらに助触媒を加えて検討した。その結果を図13に示す<sup>26)</sup>。エチレン+プロピレン選択率はFe-Ti-V, Fe-Ti-Mn系で40%程度の高い値が得られた。これ等の系では全C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>選択率は50%弱であり、全C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>留分の80%強がオレフィンになっており、又、メタン選択率は30%であった。従って今後さらにオレフィン選択率を向上させるためには

メタン生成を減少させる必要がある。

## 2.2 メタノール合成触媒とゼオライトの組合せ

合成ガスから低級オレフィンを直接合成する時には、F.T.触媒とシリカライトを組合せた触媒を用いてもかなりの量のメタンが生成してしまう問題がある。しかし、メタノールを原料とする低級オレフィン合成においてはメタンの生成は少ない。従って、低級オレフィン合成触媒としてメタノール合成触媒とゼオライトを組合せる方法が有り得る。図14は1段目にメタノール合成触媒、2段目にゼオライト触媒を充填した反応管を直列に設けて実験した時の結果を示す<sup>27)</sup>。第1段目でのCO転化率は10%程度であり、第2段目の反応管直前のメタノールの濃度は3%程度の小さな値であるが、エチレン+プロピレン選択率はBa含有ゼオライト触媒を用いる時の40%が最高であり、HZSM-5触媒ではエチレン+プロピレンはほとんど生成してこなかった。なお、この時、C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>の全生成量の値はゼオライトの種類に依存せず、又、メタン選択率は数%以下の値であった。この低い低級オレフィン選択性について検討した結果、ゼオライト触媒上で低級オレフィンが水素加圧下では水素化されることが明らかになった。図15はエチレン+水素あるいはプロピレン+水素を加圧系で各種ゼオライト触媒を用いて反応させた時の結果<sup>28)</sup>であるが、シリカライト上では水素化はほとんど進行せず、HZSM-5触媒では飽和低级炭化水素が主成分であることが分る。又、水素のかわりにヘリウムを用いると生成物の組成が変わり、BTXが多く生成する。これ等の結果はゼオライトが加圧

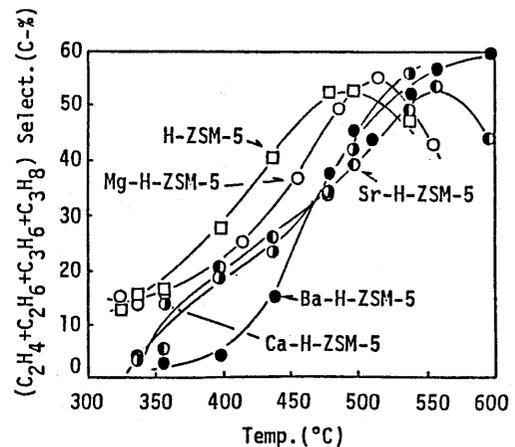
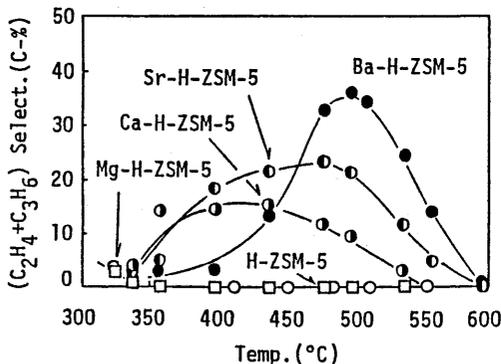


図14 各種アルカリ土類金属修飾H-ZSM-5型触媒を用いる2段反応

1段目 Zn/Cr (20 ml), P=40 kg/cm<sup>2</sup>, SV=1000 h<sup>-1</sup>, T=300℃  
2段目 各種H-ZSM-5型触媒 (20 ml), P=40 kg/cm<sup>2</sup>, SV=5000 h<sup>-1</sup>

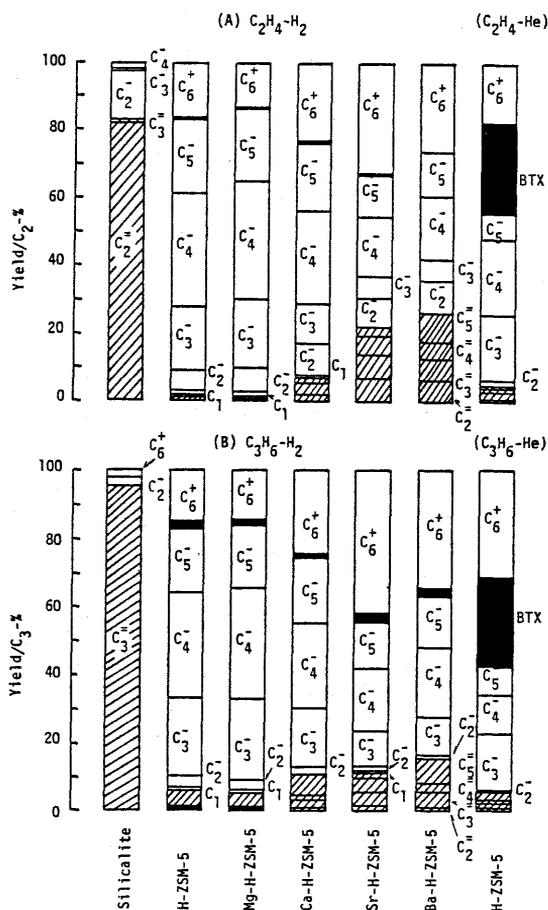


図 15 アルカリ土類修飾 ZSM-5 型触媒上でのオレフィンの水素化反応  
 圧力:  $40 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 温度:  $400^\circ\text{C}$ ,  
 SV:  $5000 \text{ h}^{-1}$   
 (斜線部分は  $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$  オレフィン)

下では水素化能を有することを示すものと考えている。従って、メタノール合成反応と、メタノールからの低級オレフィン合成反応を2段で行う場合、2段目の反応を低圧下で行う必要があり、反応圧力  $5 \text{ kg/m}^2$  の低い圧力下においてはじめて60%を越す高いエチレン+プロピレン選択率が得られた。

以上の結果はメタノール合成機能と酸性能を有す触媒を組合せて1段で低級オレフィンを合成できる触媒を開発する為には酸性質に関して十分な配慮をしなければならず、メタノール合成触媒の水素化能だけでなく、ゼオライト触媒の水素化能についても

考慮する必要があることを示す。

## 文 献

- 1) C. D. Chang, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **25**, 1 (1983)
- 2) “ $\text{C}_1$ ケミストリー”, 触媒学会編, 講談社(1984)
- 3) 小野嘉夫, *有機合成化学*, **41**, 524 (1983); *ペテロテック*, **3**, 1039 (1980)
- 4) 新 重光, “ $\text{C}_1$ 化学工業技術集成”, 小林, 加藤共編, p. 488 (1981), サイエンスフォーラム社
- 5) 小野嘉夫, 難波征太郎, 八嶋建明, *触媒*, **21**, 356 (1979)
- 6) C. D. Chang, C. T-W. Chu and R. F. Socha, *J. Cat.*, **86**, 289 (1984)
- 7) 川村, 塩見, 藤沢, 岡戸, 萩原, 第27回関西大会研究発表会要旨集, p. 125 (1985)
- 8) H. Itoh, C. V. Hidalgo, T. Hattori, M. Niwa and Y. Murakami, *J. Cat.*, **85**, 521 (1984)
- 9) 菊地, 浜名, 畑中, 森田, *石油学会誌*, **24**, 275 (1981)
- 10) 特開昭 57-45343
- 11) USP 4062905
- 12) 特開昭 57-176918
- 13) 特開昭 58-121222
- 14) K. W. McLaughlin and R. G. Anthony, *AIChE Journal*, **31**, 927 (1985)
- 15) R. J. McIntosh and D. Sedden, *Applied Cat.*, **6**, 307 (1983)
- 16) 特開昭 59-82319
- 17) 川村他, シー・ワン化学成果発表会予稿集, p. 130 (1984); 岡戸他, 第2回シー・ワン化学触媒シンポジウム予稿集, p. 71 (1985); 岡戸他, 第1回ゼオライト研究発表会講演予稿集, p. 21 (1985); 川村他, 同上, p. 23
- 18) 特開昭 51-57688
- 19) J. C. Vedrine, A. Auroux, P. Dejaifve, V. Ducarme, H. Hoser and S. Zhou, *J. Cat.*, **73**, 147 (1982)
- 20) D. P. 2909927
- 21) 特開昭 59-62348
- 22) 神徳ら, シー・ワン触媒化学シンポジウム予稿集, p. 23 (1984)
- 23) D. Frenkel and B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2478 (1980)
- 24) V. U. S. Rao and R. J. Gormley, *Hydrocarbon Processing*, **59**, 139 (1980)
- 25) T. Sano, H. Yanagisawa, K. Okabe, H. Okado, H. Hagiwara, Y. Yasumoto and H. Takaya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **58**, 1317 (1985)
- 26) T. Sano, H. Yanagisawa, K. Saito, K. Okabe, H. Okado, H. Takaya and K. Bando, *Applied Catalysis*, in press.
- 27) 佐野ら, *触媒*, **27**, 80 (1985)
- 28) T. Sano, K. Okabe, H. Shoji, K. Saito, Y. Yasumoto, H. Hagiwara and H. Takaya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **58**, 3371 (1985)