— 論 文 —

(日本化学会誌, 1987, (1), p. 25~30)

© 1987 The Chemical Society of Japan

アルカリ土類金属含有ゼオライトによる
メタノールからの低級オレフィン合成

(1986年6月30日受理)

岡戸秀夫*・庄司 宏・川村吉成**・神徳泰彦***
山崎康義****・佐野庸治*****・高谷晴生*****

メタノールを原料とする低級オレフィン合成用触媒として、アルカリ土類金属含有ゼオライトと ZSM-5 ゼオライトを合成した。これらの触媒を用いて常圧流通式反応装置を用いて、400~600°C の範囲で反応させた。その結果、Mg, Ca, Sr 含有ゼオライト触媒は 500°C 以上の高温でも高い活性を示し、エチレンとプロピレンの選択率は最高 66% を示したが、ZSM-5 触媒は高温では失活し、Ba 含有ゼオライト触媒では低級オレフィンはほとんど生成しなかった。これらの触媒について電子顕微鏡観察、X 線回折、BET 比表面積測定などを行ない、ゼオライトの結晶形態についての評価を行なうとともに、NH₃-TPD 法、拡散反射型 FT-IR 法により酸性質の評価も行なった。また、反応後触媒について炭素質の測定も行なった。これらの物性測定により、アルカリ土類金属含有ゼオライト触媒では強酸量が減少しており、平均の酸強度が弱くなっていることが認められた。このことが B. T. X, パラフィン, 炭素質の生成を抑制し、低級オレフィン選択率の向上の原因になっていると推測した。

1 緒 言

メタノールからの低級オレフィン合成に関しては、すでに種々の方法が報告されている。たとえば i) 細孔径の小さいゼオライトを用いる方法, ii) 反応時の苛酷度を下げる方法, および iii) 酸性質を制御する方法などが提案されている。また、低級オレフィンの合成には、反応温度を高温にするか、またはゼオライト触媒を高シリカ型にすることが有利であることが知られている¹⁾。メタノールからの低級オレフィン合成は、5~8 kcal/c-mol の発熱をとともう反応であるが、600°C, 1 atm の反応条件下ではほぼ 100% の炭化水素転化率が得られ、この程度の温度では化学平衡的な問題はない。

すでに、著者らは SiO₂/Al₂O₃ 比が 70~3300 で、粒子径が 1 μm 以上の ZSM-5 を合成し、400~600°C でのメタノール転化反応活性を調べた。その結果、500°C 以上の高温の反応条件下では、活性劣化がいちじるしく、とくに高シリカ型ほどいちじるしいことを見いだした。また、このいちじるしい活性劣化が炭素質の析出によることを明らかにした²⁾。

本研究では、あらかじめアルカリ土類金属塩を添加して、SiO₂/

Al₂O₃ 比が 200 のアルカリ土類金属含有ゼオライトを合成し、400~600°C でのメタノール転化反応を行なったところ、500°C 以上の高温の反応条件下でも活性劣化がなく、低級オレフィンのうち、とくにエチレンとプロピレンの収率の高いゼオライトが見いだされたので報告する。

2 実 験

アルカリ土類金属含有ゼオライト^{3a)}(以下 AEZ と略記する)は、水、テトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr), 水酸化ナトリウム, アルカリ土類金属酢酸塩, 硝酸アルミニウム・九水和物, およびシリカ源 (キャタロイド SI-30, 触媒化成製, SiO₂=30.5 wt%, Na₂O=0.42 wt%, H₂O=69.1 wt%) からなる水性ゲル混合物を水熱処理することにより合成した。水性ゲル混合物の組成は、モル比として以下のとおりである。

SiO₂/Al₂O₃=200, OH⁻/SiO₂=0.1, TPABr/SiO₂=0.1, H₂O/SiO₂=40, アルカリ土類金属酢酸塩/SiO₂=0.025。

ただし、アルカリ土類金属 (M') は Mg, Ca, Sr, Ba である。

また、OH⁻/SiO₂ 比の算出法、結晶化条件、各種物性測定およびメタノール転化反応条件は、既報²⁾と同様である。なお、各生成物の略号を以下のように定義する。C₂"=エチレン。C₃"=プロピレン。C₄"=C₄-オレフィン類。C₅"=C₅-オレフィン類。C₂~C₅=炭素数 2~5 のパラフィン。CH₄=メタン。B. T. X=ベンゼン, トルエン, キシレンの合計。C₆+ =炭素数 6 以上の炭化水素。

丸善石油化学株式会社, 104 東京都中央区八丁堀

** 出光石油化学株式会社, 100 東京都千代田区丸の内

*** 宇部興産株式会社, 100 東京都千代田区霞が関

**** 日本石油化学株式会社, 100 東京都千代田区内幸町

***** 化学技術研究所, 305 茨城県筑波郡谷田部町

1) C. D. Chang, C. T-W Chu, R. F. Socha, *J. Catal.*, **86**, 289(1984).

2) 岡戸秀夫, 庄司 宏, 川村吉成, 神徳泰彦, 山崎康義, 佐野庸治, 高谷晴生, 日化, 1987, 18.

3) H. Okado, K. Hashimoto, K. Kawamura, Y. Yamazaki, H. Takaya, *U. S. P.* 4, 544, 793(1985).

4) 岡戸秀夫, 橋本和生, 川村吉成, 山崎康義, 高谷晴生, 特開 昭 59-97523 (1984).

Fig.1 SEM micrographs of various zeolites

(a) : ZSM-5-200, (b) : AEZ-Mg-200, (c) : AEZ-Ca-200, (d) : AEZ-Sr-200, (e) : AEZ-Ba-200

Fig.2 X-ray diffraction pattern of AEZ-Ca-200

Table 1 Characteristics of various zeolites

Catalyst ^{a)}	Chemical analysis ^{b)} (molar ratio)			BET surface area (m ² /g)	Particle size (μ m)	NH ₃ adsorbed ^{c)} (mmol/g)			Coke ^{d)} content (wt%)
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	M'O/SiO ₂	M'O/Al ₂ O ₃			LTP	HTP	Total	
ZSM-5-200	210	0	0	360	3~5	0	0.164	0.164	12.8
AEZ-Mg-200	215	0.0041	0.88	351	3~6	0	0.156	0.156	5.0
AEZ-Ca-200	211	0.0153	3.22	315	3~6	0.032	0.084	0.116	0.6
AEZ-Sr-200	206	0.0176	3.63	316	3~8	0.058	0.071	0.129	0.9
AEZ-Ba-200	203	0.0141	2.86	315	3~8	0.054	0.034	0.088	0.4

a) Synthesis conditions : SiO₂/Al₂O₃=200, OH⁻/SiO₂=0.1, TPABr/SiO₂=0.1, H₂O/SiO₂=40, M'O/SiO₂=0.025, (M' = Mg, Ca, Sr, Ba), 160°C-18 h.

b) After H ion exchange by 0.6 mol·dm⁻³ HCl.

c) LTP and HTP are the low temperature and high temperature desorption peaks of zeolites, respectively.

d) After methanol conversion at 400~600°C for 18 h.

Fig. 3 Temperature-programmed desorption of ammonia from various zeolites

(a) : ZSM-5-200, (b) : AEZ-Mg-200, (c) : AEZ-Ca-200, (d) : AEZ-Sr-200, (e) : AEZ-Ba-200

DME=ジメチルエーテル。

3 結果と考察

3.1 触媒物性

用いたゼオライト触媒の仕込み SiO₂/Al₂O₃ 比は 200 であり、合成後の水素イオン交換したゼオライトについての分析値をほかの物性値とともにまとめて表 1 に示す。合成品中の SiO₂/Al₂O₃ 比は仕込み比とほぼ同一であったが、アルカリ土類金属含有量 (M'O/SiO₂ 比) は仕込み比に比較して小さい値であった。しかし、M'O/Al₂O₃ 比に換算すると AEZ-Mg では 1 以下であったが、AEZ-Ca, Sr, Ba では 1 よりもかなり大きい値となった。このことは、水素イオン交換後においても、アルカリ土類金属が Al の近傍のほか、SiO⁻ のような陰イオン性のサイトなど、シリカ部分にも存在している可能性を示す。すでに、Chester ら⁵⁾は、ZSM-5 と 11 のうち、有機塩基を除去した焼成品では、酸点と無関係な陰イオン性のサイトに金属および有機陽イオンがイオン交

5) A. W. Chester, Y. F. Chu, R. M. Dessau, G. T. Kerr, C. T. Kresge, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 289.

Fig. 4 IR spectra of various zeolites

(a) : ZSM-5-200, (b) : AEZ-Mg-200, (c) : AEZ-Ca-200, (d) : AEZ-Sr-200, (e) : AEZ-Ba-200

換することを報告しており、合成段階でアルカリ土類金属が SiOH などと反応することは十分にあり得ると考えている。

BET 比表面積は、アルカリ土類金属塩の添加により減少する傾向がみられた。

図 1 に、各ゼオライト触媒の電子顕微鏡写真を示したが、各ゼオライトの粒子径はアルカリ土類金属塩の添加により、ZSM-5 < AEZ-Mg < AEZ-Ca < AEZ-Sr < AEZ-Ba の順にわずかに大きくなる傾向がみられた。

図 2 に、AEZ-Ca の X 線回折図を示す。AEZ-Ca の X 線回折図は ZSM-5 と類似しており、AEZ-Mg, Sr, Ba も同様であった。

Fig. 5 Methanol conversion to hydrocarbons over various zeolites

(a) : ZSM-5-200, (b) : AEZ-Mg-200, (c) : AEZ-Ca-200, (d) : AEZ-Sr-200, (e) : AEZ-Ba-200
 Reaction conditions : LHSV=2.3 h⁻¹, Temp=400~600°C for 18 h

3.2 酸性質

図3にアンモニア昇温脱離曲線 (NH₃-TPD) を示したが、350°C を境にして高温側 (HTP) と低温側 (LTP) に二つのピークが観測された。

表1に高温側と低温側のピークの測定値を示したが、これら二つのピークの比率を比較すると、ZSM-5 と AEZ-Mg では同様の比率であり、LTP はきわめて小さく、HTP が主

であった。それに対して, AEZ-Ca, Sr, Ba では Ca, Sr, Ba の順に HTP が減少し, LTP が増加する傾向であった。このような酸量の相違は, 塩基性の異なるアルカリ土類金属で酸点を修飾したことにより生じたものと思われる。さらに, これらのことは, 図4に示した FT-IR の測定結果からも理解される。図における 3605 cm^{-1} の吸収ピークは, Jacobs⁶⁾ によれば Brønsted 酸点に基づく $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ の吸収ピークである。このピークについて, ZSM-5 と比較すると, AEZ-Mg では同程度の強度であり, Mg による酸点の修飾は見かけ上ほとんど行なわれていないことがわかる。それに対して, AEZ-Ca, Sr, Ba ではいちじるしく減少していた。これらのことは, NH_3 -TPD における強酸量の結果と対応しており, Mg 以外のアルカリ土類金属の添加により, 強酸点が弱酸点へ変化したことを示唆する。

3.3 メタノール転化反応

上記のような物性を示すゼオライト触媒について, LHSV = 2.3 h^{-1} でメタノール転化反応を行ない, アルカリ土類金属の影響を調べた。反応は, 通油後 400°C に2時間保持したのち, 600°C まで4時間ごとに 50°C ずつ昇温して行なった。

図5に, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 200 のアルカリ土類金属含有ゼオライトと ZSM-5 触媒の反応結果を示す。有効転化率は反応温度とともに上昇し, 有効転化率が 100% となる温度は, ZSM-5 (400°C 以下) $\approx$ AEZ-Mg (400°C 以下) $<$ AEZ-Ca (500°C) $<$ AEZ-Sr (550°C) の順に高温側に移行し, AEZ-Ba では 600°C まで有効転化率は 100% に達しなかった。また, 有効転化率が 100% に達したゼオライト触媒のうち, AEZ-Mg, Ca, Sr では 600°C の高温領域においても有効転化率が 100% であり, 見かけ上は活性劣化がみられなかった。それに対し, ZSM-5 では $400\sim 500^\circ\text{C}$ で有効転化率が 100% であったが, 550°C 以上ではいちじるしい活性劣化がみられた。また, すでに報告したように²⁾, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が $70\sim 3300$ の ZSM-5 の場合, 500°C 以上の高温の反応条件下では高シリカ型ほど活性劣化がいちじるしく, 高シリカ型にすれば高温に耐えるということとはなかった。以上のことは, アルカリ土類金属含有ゼオライトが高温での低級オレフィン合成用として優れた触媒であることを示す。また, 反応温度と生成物組成の関係をみると, これらのゼオライト触媒の全体の傾向として, 反応温度の上昇とともに生成物中のエチレン, プロピレン, メタン, B.T.X, CO , CO_2 が増加し, C_4^+ , C_5^+ , $\text{C}_2\sim\text{C}_5$ パラフィン, C_6^+ が減少する傾向がみられた。

つぎに, 高活性なため, 550°C 以上ではすでに活性が劣化した ZSM-5 を除いて, 各 AEZ-M' 触媒の 600°C での生成物組成をみると, エチレンとプロピレンの収率は, AEZ-Ba (2%) $\ll$ AEZ-Mg (54%) $<$ AEZ-Sr (56%) $<$ AEZ-Ca (66%) の順であり, AEZ-Ca で最大であった。さらに, C_4^+ と C_5^+ を加えた $\text{C}_2\sim\text{C}_5$ オレフィンの収率でも AEZ-Ca がもっとも多く 84% であった。 $\text{C}_2\sim\text{C}_5$ パラフィンの収率は, 各ゼオライトとも比較的少なく 3% 以下であった。メタンの収率は, AEZ-Ca, Sr では 2% 以下と少なかったが, AEZ-Mg, Ba では $7\sim 9\%$ であった。B.T.X の収率は, AEZ-Mg でもっとも多く 14% であり, AEZ-Ca, Sr の2倍以上生成した。 CO と CO_2 の収率は, アルカリ土類金属の塩基性の増大とともに増加し, AEZ-Ba では 31% ときわめて多く, ほかのゼオライト触媒の7倍以上生成した。

Fig. 6 Relationship between B.T.X yield and coke content

B.T.X yield: (1) 500°C , (2) 550°C , (3) 600°C

Coke content: After methanol conversion at $400\sim 600^\circ\text{C}$ for 18 h

これらのことは, 各ゼオライト触媒の酸性質の違いによるものと思われる。すなわち, アルカリ土類金属の塩基性の増大にともない, AEZ-Mg $>$ AEZ-Ca $>$ AEZ-Sr $>$ AEZ-Ba の順に酸量と酸強度が減少した結果, メタノール転化反応活性が低下し, 水素移行反応による芳香族化反応とパラフィン生成反応もいちじるしく抑制され, また高温での劣化も起こらなくなった。しかし, 同時に別反応である CO や CO_2 への分解反応性も上記の順に増大する傾向を示した。結局, これらの相反する傾向が適度に調和した AEZ-Ca の場合に, 高温での低級オレフィン収率がもっとも高くなったものと思われる。

ところで, アルカリ土類金属で Brønsted 強酸点を減少させることは, 単に ZSM-5 触媒において高シリカ型にし, 酸量を減少させることと同一であることも考えられる。しかし, すでに報告したように²⁾, 高シリカ型 ZSM-5 は, 高シリカ型ほど活性劣化を受けやすく, アルカリ土類金属含有ゼオライトのような高温で安定な結果は得られなかった。それゆえ, アルカリ土類金属により酸点を修飾することは, 単に Brønsted 強酸点を減少させることと同一ではなく, 酸量と酸強度を低級オレフィン合成に適したように調整することに有効であったと考えられる。

3.4 炭素質量の測定

反応後の触媒に沈着していた平均の炭素質量を表1に示す。炭素質量は, ZSM-5 (12.8 wt%) $>$ AEZ-Mg (5.0 wt%) $>$ AEZ-Sr (0.9 wt%) $\approx$ AEZ-Ca (0.6 wt%) $\approx$ AEZ-Ba (0.4 wt%) の順に減少した。また, 反応後の触媒の外観をみると, ZSM-5 では触媒層全体が黒色に変色していたが, AEZ-Mg では上層部のみが黒色で, 下層部は淡い灰色であり, AEZ-Ca, Sr, Ba では上層部のほんのわずかが黒色に変色していた。なお, AEZ-Mg について上層部と下層部に分けて炭素質量を測定したが, 上層部では 13.8 wt%, 下層部では 0.8 wt% であった。このことは, 炭素質生成が反応時間とともに触媒上層部から下層部へ進行することを示し, AEZ-Mg では ZSM-5 にくらべて炭素質生成速度が遅くな

6) P. A. Jacobs, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3050(1982).

っていることを示す。

また、図6に各ゼオライト触媒について、500~600°Cの各反応温度におけるB.T.X収率と反応後の炭素質量との関係を示す。ここで、B.T.X収率は有効転化率が100%時の値を用いた。図から、B.T.X収率と炭素質量には相関がみとめられることがわかり、B.T.Xは炭素質生成の中間体の一つと考えられる。それゆえ、アルカリ土類金属含有ゼオライトでは、アルカリ土類金属の添加により酸強度が弱くなったため、B.T.X生成が減少し、その結果炭素質量が減少したものと思われる。

一方、すでに報告したように²⁾、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が70~3300のZSM-5では、本研究と同一反応条件下での炭素質量は16.7~4.2wt%であり、高シリカ型になるほど減少したが、炭化水素への転化反応活性をほとんど示さない $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が3300の

ZSM-5でさえも、炭素質量は4.2wt%であることを示した。それに対し、アルカリ土類金属含有ゼオライトのうち、AEZ-Ca, Sr, Baでは、炭素質量は1wt%以下であり、高シリカ型ZSM-5と比較してきわめて炭素質量が少ないことがわかる。

本研究では400°C以上の高温条件下で反応させ、炭素質の生成も含めた収率の評価を行なった。炭素質は触媒上に蓄積するので触媒活性と収率におよぼす影響は多大であるが、実際に役立つ触媒性能は被毒後の見かけの性能である。このような観点から、アルカリ土類金属含有ゼオライトは低級オレフィン合成用高温触媒として、優れた性能を有することが明らかとなった。

なお、この結果は、通商産業省工業技術院大型プロジェクト「シーワン化学」の研究成果である。

The Conversion of Methanol into Light Olefins on Zeolites Containing Alkaline Earth Metals

Hideo OKADO*, Hiroshi SHOJI, Kichinari KAWAMURA**,
Yasuhiko KOHTOKU***, Yasuyoshi YAMAZAKI****,
Tuneji SANO***** and Haruo TAKAYA*****

Maruzen Petrochemical Co., Ltd.; Hatchobori, Chuo-ku, Tokyo 104 Japan

** *Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.; Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100 Japan*

*** *Ube Industries Co., Ltd.; Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100 Japan*

**** *Nippon Petrochemical Co., Ltd.; Uchisaiwai-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 100 Japan*

***** *National Chemical Laboratory for Industry; Yatabe, Tukuba, Ibaraki 305 Japan*

As the catalyst for synthesis of light olefins from methanol, zeolites containing alkaline earth metals (AEZ) were synthesized. The AEZ-M'-200 (M'=alkaline earth metal, 200= $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio) was synthesized by a hydrothermal method with a gel mixture from $(\text{Na}_2\text{O}, \text{M}'\text{O})-(\text{TPA})_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system, where a source of M'O was alkaline earth metal acetate such as Mg, Ca, Sr and Ba. The catalyst activity of methanol conversion into light olefins was studied on the AEZ-M' in compared with the ZSM-5.

The reaction was carried out using an atmospheric pressure fixed bed flow reactor at LHSV=2.3 h⁻¹ from 400 to 600°C. From these results, the high catalyst activity and the high yield of ethylene and propylene were demonstrated on AEZ-Mg, Ca and Sr. The maximum yield of ethylene and propylene was 66% on the AEZ-Ca. On the ZSM-5, the deactivation was observed at high temperature. On AEZ-Ba, light olefins were hardly produced.

These zeolites were characterized by determining BET surface area, the particle size by SEM, and the acid property by the methods of NH_3 -TPD and FT-IR, and X-ray diffraction (Table 1). Coke contents of these catalysts were measured after the reaction. The AEZ-M' showed the comparatively smaller coke content. From these physicochemical measurements, it was indicated that on the AEZ-M', not only the amount of strong acid decreased, but also the acid strength became weak. It seemed that the high selectivity to light olefins was demonstrated on the AEZ-M' by the minimization of B.T.X, paraffins and coke products.