カルシウム含有アルミノホウケイ酸塩触媒を用いたメタノール からの低級オレフィン合成——触媒寿命におよぼすケイ酸塩 結晶子径およびアルカリ土類金属塩添加の影響——

(1990 年 4 月 13 日 受理)

川村吉成**・野口和身**・村上 徹***・佐野庸治*・高谷晴生

ホウ酸を添加することにより合成したカルシウム含有微結晶アルミノホウケイ酸塩の触媒寿命の向上を目的として、アルカリ土類金属炭酸塩の混合効果を検討した。アルカリ土類金属炭酸塩、特に CaCO_3 , SrCO_3 混合により、触媒寿命はいちじるしく向上した。 $0.3\ \mu\text{m}$ の結晶子径のゼオライトでは重量比で 0.5 のアルカリ土類金属炭酸塩混合により、その触媒寿命は 40 時間から 130~150 時間に向上した。

また、アルカリ土類金属炭酸塩を混合したカルシウム含有微結晶アルミノホウケイ酸塩のスチーミング処理を行いそのスチーム安定性を調べた。さらに、メタノールにくらべ全発熱量が少なく、しかも水蒸気分圧が低くなるジメチルエーテルを原料として約 4000 時間の長期寿命試験も行った。

1 緒 言

著者らは、アルカリ土類金属含有 ZSM-5 型ゼオライト、特にカルシウム含有ゼオライトがメタノールからの低級オレフィン合成に対して 500°C を越える高温下で高性能を示すこと、およびその触媒寿命がアルカリ土類金属塩の混合によりいちじるしく向上することを既に報告した^{1)~4)}。また、最近、ゼオライト合成時にホウ酸を添加することにより、ゼオライトの結晶子径を制御することができ、カルシウム含有量が多く、結晶子径も $1\ \mu\text{m}$ 以下のカルシウム含有微結晶アルミノホウケイ酸塩が得られることを明らかにした⁵⁾。この微結晶ゼオライトはホウ酸を添加せずに合成したゼオライトと同じ初期触媒性能を有し、炭素質生成による活性劣化の小さい触媒であった⁶⁾。しかし、その触媒寿命はまだ十分ではない。

このような観点から、カルシウム含有微結晶アルミノホウケイ

酸塩の触媒寿命の向上を目的として、アルカリ土類金属塩の混合の効果を検討したので報告する。

2 実 験

2.1 ゼオライトの合成

カルシウム含有アルミノホウケイ酸塩の合成は以下のように行った。コロイドシリカ (キャタロイド SI-30, 触媒化成製 $\text{SiO}_2 = 30.5\ \text{wt}\%$, $\text{Na}_2\text{O} = 0.42\ \text{wt}\%$, $\text{H}_2\text{O} = 69.1\ \text{wt}\%$), 硝酸アルミニウム, 水酸化ナトリウム, 酢酸カルシウム, テトラプロピルアンモニウムブロミド (以下 TPABr と略記する), ホウ酸 (H_3BO_3) および蒸留水から以下のモル組成の水性ゲル混合物を調製した。

得られた水性ゲル混合物を 300 ml のオートクレープに仕込み、 160°C で 16 時間自己圧力下でかきまぜ、水熱合成した。反応後生成した固形物を十分に洗浄し、 120°C で乾燥後 500°C で 20 時間焼成した。ついで、 $1\ \text{M}$ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) 塩化アンモニウム水溶液を用いて室温で 1 日間イオン交換後、 500°C で 3 時間焼成して H 型とした。

アルカリ土類金属炭酸塩 (CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3) は各酢酸塩を空气中、 500°C で 18 時間焼成して得た。これらのアルカリ土類金属炭酸塩とゼオライトとの混合は、乳鉢を用いて両者が均一となるように行った。

2.2 物性測定

組成分析は、蛍光 X 線分析装置 (理学電機工業, システム 3080 E) および高周波プラズマ発光分光装置 (島津製作所, ICPS-50) を用いて行った。

化学技術研究所, 305 つくば市東

** 出光石油化学株式会社, 745 徳山市新宮町

*** 日本石油化学株式会社, 100 東京都千代田区内幸町

1) 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, 25.

2) 岡戸秀夫, 庄司 宏, 鈴木邦夫, 佐野庸治, 河村光隆, 高谷晴生, 日化, 1987, 2255.

3) T. Sano, T. Murakami, K. Suzuki, S. Ikai, H. Okado, K. Kawamura, H. Hagiwara, H. Takaya, *Appl. Catal.*, 33, 209 (1987).

4) H. Okado, H. Shoji, T. Sano, S. Ikai, H. Hagiwara, H. Takaya, *ibid.*, 41, 121 (1988).

5) 川村吉成, 河野保男, 佐野庸治, 岡戸秀夫, 高谷晴生, 日化, 1990, 636.

6) 川村吉成, 河野保男, 松崎健二, 佐野庸治, 高谷晴生, 石油誌, 印刷中.

BET 比表面積は、比表面積自動測定装置（島津製作所, 2200 型）を用いて、 -196°C で吸着させた窒素量から算出した。

ゼオライト結晶の形態は、走査型電子顕微鏡（島津製作所, ASM-X）を用いて観察し、結晶子径は長軸方向の長さとして求めた。

スチーム処理後の残存四配位アルミニウム量は、 ^{27}Al -MA-SNMR 装置（日本電子, FX-200）を用い、スチーム処理前の 53 ppm ピーク（四配位アルミニウム）の面積強度を 100 とした場合の相対強度として求めた。

2.3 メタノールおよびジメチルエーテル転化反応

転化反応は、既報¹⁾と同様に常圧流通式固定床反応装置を用いて行った。生成物はガスクロマトグラフ（柳本製作所, AG-1000 TFH）を用いてアルゴンを内部標準として分析した。転化率および各生成物の選択率は炭素基準である。

2.4 スチーミング処理

スチーミングは常圧流通式装置を用いて、14~28 メッシュに成型したゼオライト（1.8 g）を石英管に充填し、100% 水蒸気雰囲気下 600°C で 7 日間行った。水の供給速度は 3 ml/h であった。

3 結果および考察

3.1 触媒寿命におよぼすアルカリ土類金属塩の効果

種々の結晶子径を有するカルシウム含有アルミノホウケイ酸塩（表 1）に重量比で 0.5 の量の CaCO_3 を混合し、触媒寿命におよぼすゼオライトの結晶子径の影響を調べた。触媒寿命を迅速に評価するため、寿命試験は反応温度 600°C 、 $\text{LHSV}=4\text{ h}^{-1}$ の条件下で行った。その結果を図 1 に示す。なお、比較のためゼオライト単独の触媒寿命もあわせて示す。触媒寿命は生成物中に未反応メタノールおよびジメチルエーテルが見いだされず、 $(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_8)$ 収率が 50% 以上である時間とした。ゼオライト単独の場合に比較して CaCO_3 混合によりゼオライト量が約 2/3 に減少したにもかかわらず、いずれのカルシウム含有アルミノホウケイ酸塩においても触媒寿命はいちじるしく向上し、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ の結晶子径のゼオライトでは約 130 時間になった。 CaCO_3 を混合したことによる触媒寿命の延長率は結晶子径の大きいゼオライトでは約 6 倍であったが、小さいゼオライトでは約 3 倍であった。表 2 には、触媒寿命の最も長かった $0.3\text{ }\mu\text{m}$ の結晶子径のカルシウム含有アルミノホウケイ酸塩の触媒寿命におよぼす各種アルカリ土類金属炭酸塩混合の結果を示す。 SrCO_3 が触媒寿命の向上に最も有

効であることがわかる。

次に、初期の触媒性能および触媒寿命におよぼす SrCO_3 の混合量の影響を調べた（図 2）。生成物の収率は反応開始 4 時間後の値である。この条件ではメタノールはすべて炭化水素に転化しており、 SrCO_3 量の増加とともに C_2H_4 収率が減少し、 C_3H_8 収率は増加した。一方、 C_3H_6 および C_4H_8 収率の変化はわずかであった。また、BTX 収率は SrCO_3 量の増加とともにいちじるしく減少し、混合前の 10% 程度の値から 1% 程度まで下がった。ところで、メタノールから初期に生成する C_2H_4 と C_3H_8 は、逐

Fig. 1 Relationship between catalyst lifetime and average crystal size of zeolite

Reaction conditions : $\text{LHSV}=4\text{ h}^{-1}$, $\text{Temp}=600^{\circ}\text{C}$, $\text{MeOH}/\text{Ar}=1/1$

The catalyst lifetime is defined as the time during which methanol conversion is 100% with no residual dimethyl ether and with a yield for $(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_8) > 50\%$

○ : CaCO_3 -mixed aluminoborosilicate containing calcium

● : Aluminoborosilicate containing calcium

Table 1 Characteristics of aluminoborosilicate containing calcium synthesized in the presence of H_3BO_3 ^{a)}

Cat. No.	Average crystal diameter (μm)	Molar or atomic ratio ^{b)}			BET surface area (m^2/g)
		$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	Ca/Al_2	
1	0.3	190	101	2.36	329
2	0.5	202	123	3.29	306
3	1	197	132	3.58	299
4	2	185	149	3.33	289
5	3	198	222	3.56	303

a) Synthesis conditions : $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=200$, $\text{Ca}/\text{Si}=0.025$, $\text{OH}^{-1}/\text{SiO}_2=0.1$, $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3=10\sim80$, $\text{TPABr}/\text{SiO}_2=0.1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=40$, 160°C , 16 h.

b) H form zeolite.

Table 2 Catalyst lifetime of alkaline earth metal carbonate mixed aluminoborosilicate containing calcium^{a)}

Alkaline earth metal carbonate	Catalyst lifetime ^{b)} (h)
—	41
CaCO ₃	132
SrCO ₃	146
BaCO ₃	54

- a) Reaction conditions: LHSV=4 h⁻¹, Temp=600°C, MeOH/Ar=1/1.
The aluminoborosilicate containing calcium of Cat. No.1 in Table 1 was used as a base zeolite. The mechanical mixing of the zeolite with alkaline earth metal carbonates was performed in a weight ratio of 2:1.
- b) The catalyst lifetime is defined as the time during which methanol conversion is 100% with no residual dimethyl ether and with a yield for (C₂H₄+C₃H₆) >50%.

次的にメタノールおよびジメチルエーテルによりアルキル化されその鎖長が長くなる。こうした高級オレフィンの一部はゼオライトの酸点で C₂H₄, C₃H₆ などにクラッキングされる⁷⁾。したがって, C₂H₄ 収率の減少および C₃H₁₀ 収率の増加は, SrCO₃ 混合により触媒の高級オレフィン分解能が低下したことを示す。この高級オレフィン分解能の低下は, SrCO₃ 混合量の増加, すなわち触媒中のゼオライト量の減少にともなう触媒活性の低下ということである。容易に説明できるが, BTX 収率のいちじるしい減少は触媒中に占めるゼオライトの割合の減少を上まわる。このことは, SrCO₃ 混合による触媒の酸性度の低下を示している。

ところで, カルシウム含有アルミノホウケイ酸塩は塩化アンモ

Fig. 2 Effects of weight ratio of SrCO₃/zeolite on catalyst life and product distribution

Reaction conditions: LHSV=4 h⁻¹, Temp=600°C, MeOH/Ar=1/1

ニウム水溶液でイオン交換した後に用いられており, イオン交換過程に結晶外表面の洗浄が行われている。このため結晶外表面の弱酸点を形成していたカルシウムの一部は離脱している可能性がある。このカルシウムの離脱は強酸点の再生であり, BTX および炭素質生成を促進する⁸⁾。BTX 収率のいちじるしい減少は, この結晶外表面の強酸点が塩基性である SrCO₃ の混合により弱酸点に変化したことが主因と現在考えている²⁾。

Fig. 3 Catalyst life test over SrCO₃-mixed aluminoborosilicate containing calcium

Reaction conditions: LHSV=4 h⁻¹, Temp=600°C, MeOH/Ar=1/1, SrCO₃/zeolite=1/2 (weight ratio)

- a) R is composed of CH₄, C₂-C₅ paraffins, BTX, CO, CO₂ and C₆⁺.

7) C.D.Chang, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 26, 323(1984).

8) 岡戸秀夫, 庄司 宏, 佐野庸治, 鈴木邦夫, 清住嘉道, 高谷晴生, 日化, 1987, 1654.

触媒寿命は、図2に示したように、 SrCO_3 混合量の増加とともにはじめは長くなるが、最適混合値がありそれ以上では短くなった。最適混合値は BTX 収率の減少とよい相関を示している。著者らは、触媒失活の原因の一つである炭素質生成は BTX を経由して起こっていると考えており^{4),9)}、アルカリ土類金属炭酸塩の混合による触媒寿命の向上は、この炭素質析出が抑制されたためと思われる。最適混合値以上での触媒寿命の減少の理由の一つは、実質的触媒であるゼオライト量の減少のためである。さらに、燃焼再生も含めた 600°C での寿命試験結果を図3に示す。 $(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)$ 収率 50% 以上を保持する触媒寿命は、2回再生により通算約 340 時間であった。

なお、比較のため CaCO_3 および BaCO_3 を混合した触媒についても燃焼再生を含めた寿命試験を行ったが、燃焼再生後 1~2 時間で $(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)$ 収率は 50% 以下になった。

以上の結果から、アルカリ土類金属塩混合の触媒寿命に対する効果は、用いるアルカリ土類金属塩の種類およびその量に大きく依存することがわかった。

3.2 耐スチーム安定性

高温でメタノール転化反応を行うとゼオライトは反応副生成物である水蒸気雰囲気中に曝されることになり、ゼオライト骨格構造からの脱アルミニウムが進行し、これが炭素質析出とともに触媒失活の原因となる。そこで、アルカリ土類金属炭酸塩混合カルシウム含有アルミノホウケイ酸塩の耐スチーム安定性を調べるため、600°C、100% 水蒸気雰囲気下7日間のスチーム処理を行い、スチーム処理後のゼオライト骨格中の四配位アルミニウム量を ^{27}Al -MASNMR により測定した¹⁰⁾。0.3 μm の結晶子径のカルシウム含有アルミノホウケイ酸塩およびこれに CaCO_3 を混合し

た触媒では、53 ppm ピークの残存四配位アルミニウム量は結晶子径が 3~6 μm で $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 196, Ca/Al_2 比 3.22 のカルシウム含有アルミノケイ酸塩と同じであり¹¹⁾、特にホウ素および CaCO_3 混合の影響は認められなかった。しかし、 SrCO_3 を混合した触媒では、残存四配位アルミニウム量は 10% 程度高い値になっており、 SrCO_3 混合によりゼオライト骨格からの脱アルミニウムが若干抑制された。

ところで、高温スチーム存在下では、カルシウム含有アルミノケイ酸塩中の弱酸点を構成するカルシウムの一部が離脱し、強酸点が再生すること⁸⁾、およびアルカリ土類金属塩を ZSM-5 と機械的に混合し高温あるいはスチーム処理を行うと、アルカリ土類金属イオンがゼオライト細孔内に移動し強酸点と反応すること¹²⁾は既に報告した。このことおよびストロンチウム含有アルミノケイ酸塩がカルシウム含有アルミノケイ酸塩より脱アルミニウムが起こりにくいこと¹¹⁾を考慮すれば、 SrCO_3 混合による脱アルミニウムの抑制は、カルシウム含有アルミノホウケイ酸塩中の酸点を構成するカルシウムの一部がストロンチウムにより交換されたためと考えられる。

3.3 炭酸ストロンチウム混合カルシウム含有アルミノホウケイ酸塩触媒の長期寿命試験

前に述べたように、高温スチーム存在下では酸点を構成するゼオライト骨格中の四配位アルミニウムが骨格構造からはずれ、これはゼオライト触媒の失活の原因となる。この脱アルミニウムは反応温度、水蒸気分圧および反応時間に依存する。そこで、メタノールにくらべ全発熱量の約2割が軽減でき、しかも水蒸気分圧が低くなるジメチルエーテルを原料として長期寿命試験を行った。反応開始の温度は 550°C であり、触媒の活性劣化とともに燃

Fig. 4 Long-term catalyst life test over SrCO_3 -mixed aluminoborosilicate containing calcium by using dimethyl ether

Reaction conditions: Dimethyl ether/ Ar =1/2, GHSV=1100 h^{-1}

a) R is composed of CH_4 , C_2 - C_5 paraffins, BTX, CO, CO_2 and C_6^+

- 9) 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.
10) C. A. Fife, J. M. Thomas, J. Klinowski, G. C. Gobbi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22, 259(1983).

- 11) T. Sano, K. Suzuki, H. Okado, K. Fujisawa, K. Kawamura, S. Ikai, H. Hagiwara, H. Takaya, *Stud. Surf. Sci.*, 34, 613(1987).
12) T. Sano, H. Okado, H. Shoji, S. Ikai, H. Takaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 1555(1990).

焼再生および反応温度を少しずつ上げ、 $(C_2H_4 + C_3H_6)$ 収率が 60% 以上になるようにした。その結果を図 4 に示す。反応温度を 600°C まで昇温することにより、約 2600 時間 $(C_2H_4 + C_3H_6)$ 収率を 60% 以上保持することができた。この後は反応温度を 600°C にして燃焼再生をくり返すことにより、ほぼ 4000 時間まで $(C_2H_4 + C_3H_6)$ 収率を 50% 以上保持できた。

この報告では、0.3 μm 程度のゼオライト結晶までしか合成できなかったが、微結晶のゼオライト触媒ほど長寿命の結果になっており、今後より微結晶のものが合成できれば触媒寿命をさらに延長できる可能性はあり、今後はそのための努力が必要である。

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。

Production of Light Olefins from Methanol Using Aluminoborosilicates Containing Calcium —Effects of Crystal Size of Silicate and Alkaline Earth Metal Salts on Catalyst Life—

Kichinari KAWAMURA**, Kazumi NOGUCHI**, Tohru MURAKAMI***,
Tsuneji SANO* and Haruo TAKAYA

National Chemical Laboratory for Industry; Tsukuba-shi 305 Japan

** *Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.; Shingu-cho, Tokuyama-shi 745 Japan*

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

Recently we have found that ZSM-5 type zeolites containing calcium show the excellent catalyst performance for methanol conversion to light olefins at high temperatures above 500°C and that the crystal size is controlled by adding boric acid. The catalyst life of the microcrystalline aluminoborosilicate containing calcium synthesized in the presence of boric acid increased with a decrease in the crystal size. In this paper, in order to extend further the catalyst life, the zeolites were mechanically mixed with various alkaline earth metal carbonates. The methanol conversion was carried out over the $CaCO_3$ -mixed aluminoborosilicates containing calcium with various crystal sizes (Fig. 1). The catalyst life increased with a decrease in the crystal size of the zeolite used. In the case of the microcrystalline zeolite with crystal size of 0.3 μm , the catalyst lifetime with higher yield than 50% for C_2H_4 and C_3H_6 was extended extremely to about 130 h. Effects of the amount of alkaline earth metal carbonates on the catalyst life and the initial product distribution were also studied (Table 2, Fig. 2). It was found that among the alkaline earth metal carbonates, the mechanical mixing of the microcrystalline zeolite with $SrCO_3$ in a weight ratio of 2 : 1 was effective for elongation of the catalyst life. The yields of C_2H_4 and BTX decreased with an increase in a weight ratio of $SrCO_3$ /zeolite. On the other hand, the yield of C_5H_{10} increased with the weight ratio. These results seem to be attributed to the change of acidity of the zeolites.

The steam stability of $CaCO_3$ - or $SrCO_3$ -mixed microcrystalline zeolite was also investigated by means of ^{27}Al -MASNMR. It was found that the mixing of $SrCO_3$ has a little effect on the resistance to steaming of microcrystalline zeolite.

The long-term catalyst life test of the $SrCO_3$ -mixed microcrystalline zeolite was carried out by using dimethyl ether instead of methanol (Fig. 4). The time with higher yield than 60% for C_2H_4 and C_3H_6 was about 2600 h.