低級オレフィンからガソリンの高選択的合成

乾 智 行*

Highly Selective Synthesis of Gasoline from Light Olefins.

Tomoyuki INUI*

Selective synthesis of high octane value gasoline from light olefins was investigated by developing novel shape-selective metallosilicates. The metallosilicates were synthesized by replacing the Al ingredient of ZSM-5 zeolite with various metal at the stage of gel formation in the rapid crystallization method. Among various metallosilicates, iron-group metal silicates were found to exhibit the highest selectivity to light olefins from methanol. Therefore, preparation method of the Fe-silicate was studied more extensively. It was proved that the Fe ingredient is concentrated in the core part of the crystal particles, especially in Fe-silicates having high Si/Fe atomic ratios, and the particles are covered by Fe-poor silica layer. Light olefins were exclusively converted to gasoline on these Fe-silicates; e. g. 95.6% propylene fed was converted to a high octane value (95) gasoline with a very high space-time yield (8.09 kg/l·h) at 295°C and a space velocity of 4,500 h⁻¹. The catalytic activity of the Fe-silicate for propylene conversion and the selectivity to gasoline was consistently maintained at least 100 h on stream under the corresponding condition of SV 1,000 h⁻¹.

1. はじめに

石油危機以来、鉄鋼業、セメント製造業、火力発電業などで、重質油系燃料に替えて、石炭など石油代替燃料への切り替えが進められた。このため、原油の半分強を占める重質油の新しい有効な利用途の開発が急がれることになった。重質油は、高温で熱分解して、低級パラフィン類、低級オレフィン類、ガソリン、中間留出油、ピッチ、コークスなどに変換されるが、付加価値の大きいガソリンの収率は高くない。そこで、生成する低級オレフィン類を収率よくガソリンに変換できれば、重質油の有効利用率は著しく高くなる。

また、わが国では原油の軽質分のナフサを熱分解して石油化学の主要な基本原料であるエチレンを得ているが、このとき副生するプロピレンやブテンは需要を上まわり、その有効利用が待たれている。更に、米国やカナダでは、天然ガス中のエタンを脱水素してエチレンを生産してい

るので、余剰のプロパン、ブタンの有効利用の道として、脱水素後ガソリンに変換する目標が重視されつつある。このように、プロピレンやブテン、あるいはC₃~C₄オレフィンの混合物をガソリンに変換する課題が意義を増している。

一方、石炭を一次資源として、液体燃料や石油化学工業原料を合成する課題は、新エネルギー資源の合成と次世代の有機化学工業体系を形造るものとして、石油危機以来研究が盛んになっている。なかでも、石炭をガス化して得られる合成ガス、あるいは合成ガスから既存の技術により大量生産が可能なメタノールから、オレフィンを合成して石油化学工業の原料に供する触媒技術を確立することが特に重視される¹⁻³⁾。この新しいルートによって合成されるオレフィンをさらにガソリンに変換する触媒技術を開発して結ばば、石炭のいわゆる間接液化技術が高い水準で完成に向うことが期待される。

本稿では、このような意義をもつオレフィンからガソリンを合成する課題を中心に、筆者らが数年来進めてきた研究の経緯と成果を総括する。

2. 従来法重合ガソリン

低級オレフィンの低重合（オリゴメリゼーション）に

* 京都大学工学部石油化学教室（XXXXXXXXXX）

* Department of Hydrocarbon Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University（XXXXXXXXXX）

よるいわゆる重合ガソリンを生成する反応については、かつて、固体リン酸、担持酸化ニッケルなどの固体触媒、あるいは、リン酸、硫酸（95% 硫酸に硫酸第一水銀を2%と硫酸銅を5%添加溶解したもの）などの液状触媒によって行われた^{4,5)}。例えば、固体リン酸触媒と呼ばれるものは、5価のリン酸とケイソウ土を混合し、アルミナ、マグネシア、酸化亜鉛、ケイ酸アルミニウムなどの助触媒を加えて焼成を経て製造され、エチレンの重合の場合、296℃、36.5 atm、接触時間1,400秒といった条件下で反応させられ、転化率86.3wt%にて、生成液状物の選択率は73.7wt%で、パラフィン、オレフィンのほか、シクロパラフィンや芳香族が含まれる。担持Ni触媒では、通常280~300℃でエチレンから無色の液状物が得られ、それ以上の温度では脱水素反応や水素化分解反応が盛んになり、メタン、水素の生成が多くなるほか、触媒上へ炭素が析出するようになる。低級オレフィンほど重合しやすく、エチレン、プロピレン、1-ブテンの重合速度の比は100:10:1程度である。

これらの例のように、全般に反応速度は遅く、苛酷な反応条件を要し、反応の選択性が不良で、併発する分解反応に伴う炭素析出により触媒寿命が短い。また、生成ガソリンも α -オレフィン分が多くオクタン価が低い、リン酸、硫酸など装置腐蝕の問題も伴うなど、触媒技術としては極めて完成度の低い状態にあったと言えよう。

5. 形状選択性ゼオライト触媒 ZSM-5 と ZSM-34 の意義と限界

第二次大戦終了までにドイツと日本では、Co系あるいはFe系混合酸化物を触媒として合成ガスから石油の合成を行ったが、生成物のうちガソリン留分($C_5 \sim C_{12}$)の選択率は高々40%に過ぎず、しかもn-パラフィンを多く含むためオクタン価は53程度に低く、これを使用できるガソリンとするには異性化などの接触改質が必要とされた⁶⁾。これらの触媒では、生成炭化水素の分布がSchulz-Flory 重合確率則に従うことによる。

米国 Mobil 社では1960年代に、接触分解触媒用に耐熱性と疎水性の高いゼオライト触媒の改良を続ける過程で酸素10員環の新型ゼオライト ZSM-5 を合成した。結晶中のSi/Al原子比は、31を典型として同比数千程度まで変えられ、Al含量を下げるができる。酸性量は、このような微量の範囲まで、含有Al量に比例すると観測されている⁷⁾。このゼオライトの合成には、通常20時間ないし2週間の水熱合成時間を要している。

第一次石油危機後、同社では、メタノールの転化にこのZSM-5を触媒として試み、343℃、十数気圧の条件

下で、高オクタン価(93)ガソリンを80%レベルの選択率で取得することに成功し、現在固定床プロセス(Mobil MTG プロセス)がニュージーランドに建設中である^{2,8)}。

ZSM-5 触媒によるメタノール転化生成物の特徴は、 C_{12} 以上の炭火水素を殆ど含まない、芳香族炭化水素に富む、メタンはごく僅かであることで、これはZSM-5の3次的に連結された約6Å程度の円筒状細孔という特殊な細孔構造と、ゼオライト中のAl成分に由来する強い固体酸性による。コークの前駆体となる縮合芳香族が形成するには細孔径が狭すぎることと、また、細孔が3次的に連結しているため、コークにより細孔入口全部が閉塞する確率が小さいことから、他のゼオライトに比べ触媒寿命が著しく長い。

しかし、このゼオライトによって、メタノールから低級オレフィンを得ようとしても収率は低い^{3,9)}。また、このゼオライトによって、オレフィンからガソリンを得ようとしても、後に述べる通り定量的とはならない。その理由は、メタノールはZSM-5上で次のような複雑な過程を経て進むが、触媒の酸性が強いため、反応を途中の

段階で止めて特定の生成物だけを得ることは難しいからである⁸⁾。また、芳香族炭化水素の生成に際して生じる水素が、中間生成物である低級オレフィンと反応して、低級パラフィン(エタン、プロパン、ブタン)などを不可避免的に生成する。そのため、Mobil MTG プロセスでは、これらのガスを加圧下に循環し、その一部をアルキル化してガソリン留分に加えているが、それでも20%近い選択率で低級パラフィンを副生する。また、芳香族の選択率が高いことは、ガソリンのオクタン価向には寄与するが、触媒上でのコーク析出が、縮合芳香族生成を経由して進行するので、他のゼオライトに比べればその程度が少ないとはいえ、結局、コーク析出による触媒劣化を伴う。

一方、ZSM-34は、同じくMobil社によって特許公開された触媒で、メタノールを、エチレンに50%、 $C_2 \sim C_4$ オレフィンの合計83%に達する選択率で変換させるとするものであるが、コーク析出が著しく、使用2時間で劣化が始まる^{2,9)}。酸素12員環、2次元細孔構造のオ

フレタイトに、酸素8員環細孔構造のエリオナイトが内部成長した複合結晶とされる。C₆以上の脂肪族や芳香族炭化水素を殆ど生成しないことから、オフレタイトの広孔がエリオナイトにより狭められたともみることができる⁹⁾。このゼオライトの水熱合成には、25日ないし196日という極めて長時間を要し、このままでは実用触媒として成立する見込みは少ない。

4. ゼオライトの迅速水熱合成法の開発

4.1. ヒドロゲル状結晶前駆体からの迅速水熱合成

筆者らは、メタノールから高選択率で低級オレフィン合成することを触媒性能の評価の基準としながら、ZSM-34の触媒性能を改善するとともに、結晶化のための時間を大幅に短縮することを試みた。

ZSM-34は、KOH、NaOHおよびアルミン酸ソーダ水溶液に、有機結晶化剤として塩化コリンを原料アルカ

リの2/3モルという著量を加え、これにコロイド状のシリカ懸濁液と混合して、やや白濁したヒドロゲルを生成させ、これを100℃に長日時保って合成される。しかし、この間の結晶化の進行過程については不明のままであった。筆者ら^{9,10)}は、水熱合成時間の経過に伴う結晶成長の模様を、電子顕微鏡、表面積測定、X線回折、およびメタノールの転化反応試験によって追跡した。その結果、図1のように、ヒドロゲルは3日目までに全部球状粒子に変わり、以後外観上の変化は少なく、4箇月を超えるとかなり不規則な形状に変化した。これに対し、メタノールの転化活性は、図2のように、初期3日頃までにジメチルエーテルへの生成活性が発現し、以後炭化水素まで転化する活性に変化し、およそ1箇月の後ほぼ選択率は一定値に到達する傾向となり、4箇月を超えた段階ではエチレンが増し、プロピレンが減るなどの変化が見られた。

結晶化の速度を上げるため、ヒドロゲルを2.8℃/minの割合で200℃まで昇温し、200℃に2h保った場合は、生成結晶を540℃で焼成しても塩化コリンが焼却できず、塩化コリンは結晶内に深く包含されたと考えられる。メタノール転化の活性は著しく低かった¹¹⁾。塩化コリンの量を半分に減らしてから、同様にヒドロゲルを直接高温加熱する水熱合成(直接加熱法)を行うと、ソーダライトを顕著に含む結晶となった。

しかし、ヒドロゲルを100℃に3日間保って、上に述べた球形粒子を形成させておいてから、200℃に2h加熱する方法(結晶前駆体加熱法)をとったところ、典型的なZSM-34を生成した。この前駆体加熱法により

Fig. 1 Morphological change in the crystallites during the hydrothermal condition for synthesizing ZSM-34 zeolite.

Fig. 2 Effect of crystallization time at 100°C on the catalytic activity and surface area of ZSM-34 zeolite.

Table 1 Properties of zeolites prepared by the rapid crystallization method using seed crystals.

Ratio of added seed crystals (wt%)	0	2.3	4.5	9.0
length of formed crystal (μ)	13.5	4.8	3.7	2.7
diameter of formed crystal (μ)	5.1	1.8	1.7	1.3
volume of crystal (μ^3)	270	11.5	8.3	3.8
BET-surface area (m^2/g)	282	287	284	256
<i>n</i> -Hexane				
adsorption amount at 20°C (10^{-2}g/g)	7.95	4.65	5.14	5.74
effective diffusivity ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{sec}$)	3.06	5.71	9.42	6.17
<i>iso</i> -pentane				
adsorption amount at 30°C (10^{-2}g/g)	1.53			1.09
effective diffusivity ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{sec}$)	10.1			11.0

合成した触媒のメタノール転化性能は、従来法により 25 日かけて合成した触媒の場合よりも良好であった¹⁰⁾。

一方、有機結晶化剤の種類を変えて検討した結果、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを用いた場合には、直接加熱法でも、メタノールの炭化水素への転化活性も、低級オレフィン選択性も高い性能をもつゼオライトが合成できた^{11,12)}。この迅速水熱合成法による結晶化時間は、ZSM-34 の場合の最長 196 日に比べると 1/1,600 に短縮されたことになる。しかも、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを用いた場合は、アルカリの僅か 1/20 モルの使用で十分であった¹¹⁾。このゼオライト (ZKU-2) は、オフレイイトとエリオナイトの複合結晶である点は ZSM-34 と類似しているが、X 線回折像は微妙に異なり¹³⁾、²⁹Si-MASNMR スペクトルの結果¹⁴⁾からは、

ZSM-34 と ZKU-2 の Si と Al のマイクロ配列は明らかに異なっていることが示された。ZKU-2 の結晶の形状は直径 5μ 、長さ 14μ 程度のまゆ状であり、一般に棒状の結晶成長に対しては結晶成長核として種結晶の効果が期待されているので、一度合成した ZKU-2 を乳鉢で 0.2μ 程度の微粉状として原料液に懸濁しておいてヒドロゲルを調製し、迅速水熱合成を行った結果、生成結晶は著しく微細となるとともに均一化した。種結晶の添加量を増すとこの傾向は顕著となり、生成結晶の 9wt% 程度種結晶を加えた場合 (ZKU-4) に、最も均一微細な結晶が得られた^{9,15)}。種結晶の物性は、種結晶の添加量に応じて表 1 のように変化し、メタノール転化性能は図 3 のとおり、 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ オレフィン選択率ならびにコーク生成による劣化が始まるまでの寿命も、種結晶を使わない

Fig. 3 Comparison of product selectivity of ZKU-2 and ZKU-4

12% MeOH-88% N_2 , SV 930 h^{-1} , 400°C MeOH conversion 100%.

ZKU-2: Prepared without seed crystals

ZKU-4: Prepared with seed crystals (9wt%)

a) Integrated amounts of hydrocarbon formed per unit catalyst volume until beginning of dimethyl ether formation

b) Residual carbon until beginning of dimethyl ether formation

場合 (ZKU-2) に比べ、2 倍に延びた。 $C_2 \sim C_4$ オレフィン選択率は 81.3 mol% に達し、 $C_3 \sim C_4$ パラフィンは 2.2% に過ぎず、エタンの生成は認められなかった。しかし、 CH_4 選択率は 7.9 mol% あり、物質収支上からも必ずコークの生成を伴っている。

種結晶の替りに γ -アルミナの微細粒子を用いても、上記と類似の生成結晶微細化効果が認められた¹¹⁾ので、この γ -アルミナにあらかじめ各種の金属あるいは金属酸化物を担持してから結晶合成した結果、Ru や Rh などを少量担持した場合に、メタノール転化の触媒寿命をさらに 1.3 倍延ばすことができた¹³⁾。この場合、少量の CO_2 の生成を伴うこと、劣化開始までに析出したコークの量は変わらないことから、析出コークの一部はメタノール分子の中の酸素により、金属触媒表面を媒体として酸化除去されると考えられる。析出コークを焼却して再生する際には、この金属は燃焼触媒として作用するため、コークは 400℃ までの低温で円滑に除去された。

このような金属触媒をゼオライト部分に組み合わせる方法として、(i) ゼオライトへの金属塩の含浸法、(ii) ゼオライト中のプロトンとのイオン交換法、(iii) γ -アルミナに担持しておいてからゼオライトと混合する方法、そして (iv) 結晶成長核に用いる γ -アルミナ微粉にあらかじめ金属を担持しておく方法、の四種類を試み、メタノール転化性能への影響を比較した結果、上記の結晶成長核へ担持しておく方法 (iv) が最も顕著な効果を示した¹³⁾。このことは、迅速水熱合成法によれば、ゼオライト結晶の組成とは直接関係のない異種金属化合物を、結晶核の段階で個々の結晶粒子に取り込むことができることを確認したものであって、後に述べる種々の新規なメタロシリケートの合成処方設計する上での重要な知見となった。

4.2 沈殿粒子状結晶前駆体からの迅速水熱合成

ZSM-5 ゼオライトを合成する場合、最初に原料液から得られる沈殿は、上に述べた ZSM-34 や ZKU-4 の場合にやや白濁したヒドロゲル状であったのと異なり、嵩比重は小さいが粒子状の沈殿であり、遠心分離すれば、沈殿部と透明な上澄液とに容易に分離される。既にこの段階で仕込んだ Si 分は殆どこの沈殿部に含まれており、水熱合成段階でこの沈殿粒子が固相内で結晶化する。従って、この沈殿自体が結晶前駆体であり、これを裏付けるように、この系では種結晶を投入してもその結晶促進の効果は見られなかった。そこで、このように沈殿生成の段階で結晶前駆体が形成される場合の迅速結晶合成の方法について、次の三つの仮説を立て、その実証を試みた。

4.2.1 混合液相の組成変化を少なくすることによる結晶前駆体組成の均一化 激しく攪拌しながら C 液中に、所定の pH に保たれるように A 液と B 液を同時に注入してゲル状沈殿を生成させるが、特許処方¹⁰⁾の A, B, C 液組成 (文献 17 の処方 1)¹⁷⁾では、混合液相の組成は沈殿の生成量が増すのに伴って大きく変化する。このような場合、初期と後期で生成する沈殿の組成や性状は異なり、また初期に生成した沈殿の上に後期に生成する沈殿が覆うような場合には、その粒子の内外の組成分布が異なる。そこで、より均一な組成の結晶を合成するためには、混合液相の変化ができるだけ小さくなるように原料液の組成を調整しておくことが必要であろう。この観点から本研究では、A 液と C 液の組成を大幅に調整した (文献 17 の処方 4)¹⁷⁾。但し、水熱合成時の母液は、ZSM-5 合成処方のもの (文献 17 の処方の 1)¹⁷⁾のものとした。

4.2.2 結晶前駆体の摩砕による均一微細化 沈殿粒子固相内で結晶化が起こる場合には、この沈殿粒子の大きさや組成の分布が、結晶化の誘導期や速度、ならびに生成結晶の構造や Si と Al の分布などに影響を及ぼすことになる。そこで、この結晶前駆体をできるだけ均一微細な状態にしておけば、結晶化速度を上げ、また、形状、大きさ、結晶内組成分布も均一な結晶の合成が期待できる。そこで本研究では、槽潰機を使って沈殿粒子を摩砕した。この際、沈殿粒子の摩砕がよく進むように、摩砕の進行とともににじみ出てくる液相は、二度にわたり遠心分離で除去した (文献 17 の処方 3)¹⁷⁾。このようにして摩砕した結晶前駆体を、ZSM-5 合成処方の母液に戻し、水熱合成に処した。

4.2.3 結晶化速度を考慮したプログラム昇温水熱合成 一般に行われる等温水熱合成では、通常図 4 の概念図のように、結晶化の潜伏期を経て結晶化が進行し、結晶化の速度の変化は大きい。結晶化速度が遅くなった期間に、長い結晶化時間が費やされていると見ることができる。ゼオライト結晶は準安定相にあるので、既に生成した結晶が長時間水熱合成条件に置かれる場合は、目的としない他の相に転位して不均一性を増す可能性も加わる。そこで、もし結晶構造に変化をもたらさない範囲であれば、図 5 のように、結晶化速度ができるだけ均等になるように、水熱合成温度の方を変化させて、結晶化時間を短縮するとともに生成結晶の性質をより均一とすることも期待できる。そこで本研究では、結晶化速度を増大させるために摩砕処理をほどこした結晶前駆体を用いて、水熱合成の昇温速度、段階的昇温などの条件を種々に変えて ZSM-5 結晶の合成を行い、迅速合成が可能となることを実証した¹⁸⁾。例えば、160℃ から 210℃ まで

Fig. 4 Conceptual illustration for the change of crystallization rate and crystallinity with time on hydrothermal treatment at a constant temperature in a conventional slow-crystallization method.

Fig. 5 Conceptual illustration for the change of crystallization rate and crystallinity with time on hydrothermal treatment in the rapid-crystallization method with a programmed temperature rise.

0.2°C/min で定速昇温する方法 (文献 17 の処方 2) はその一例である。

以上の方法で調製した結晶を比較すると、いずれも BET 表面積は $385 \pm 11 \text{ m}^2/\text{g}$ で、XRD の結果から ZSM-5 であることが示され、処方 1, 2, 3, 4 の順に結晶粒子は $8 \mu\text{m}$ から $1 \mu\text{m}$ まで微細化、均一化し、X線マイクロアナライザーによる観測の結果、結晶粒子の表層から内部に向けての Si, Al 分布も均等となった¹⁷⁾。メタノール転化活性、ガソリン収率、ガソリン中の芳香族含量も、この処方の順に明瞭に増加し¹⁷⁾、上に挙げた三つの条件制御が、結晶の迅速合成と触媒としての高活性化のために極

Fig. 6 Performance of methanol conversion on ZSM-5's prepared by different methods. 30% MeOH-70% N₂, SV 1,100 h⁻¹.
(a) H-ZSM-5 (Si/Al=40) prepared by conventional method Reaction temperature: 400°C, MeOH conversion 100%
(b) H-ZSM-5 (Si/Al=40) prepared by the rapid crystallization method
Reaction temperature: 300°C, MeOH conversion 100%

めて有効であることが確かめられた。

図 6 は、通常処方と、上記の (1) から (3) までの改良を加えた処方 (文献 17 の処方 4) により調製した ZSM-5 をプロトン形に仕上げた触媒¹⁷⁾により、メタノール転化性能を比較したものであり、改良処方では 100°C 低温でもメタノールは円滑に炭化水素に完全に転化し、オレフィンの生成が減り、ガソリン留分が顕著に増え、この処方により Al が効率よく結晶内に分散されより効果的に触媒活性点である酸点の形成を準備したことが実証された¹⁹⁾。

5. 金属を微量含むメタロシリケートの合成とメタールの転化性能

一般に緩慢な結晶合成過程では、結晶組成以外の異物は排除されて、純粋な単結晶の生成が見られるが、迅速合成過程では、前節 (4.1.) に述べた例¹³⁾のように、異物を包含した結晶が生成する可能性が大きいと期待される。そこで本研究では、ZSM-5 ゼオライトのペンタシル型細孔開口と三次元細孔連結の構造の特徴^{3,7)}を温存して、酸性度と細孔径の微妙な調整を試みることを意図し、迅速水熱合成法 (文献 17 の処方 4) を用いて、各種の遷移金属成分を ZSM-5 の Al の替りに取り込んだ高シリカ結晶の合成を試みた。まず、Si/Metal 仕込原子比が 3,200 という微量の範囲で調製したところ、結晶の粒子形状 (晶癖) はそれぞれ著しく異なった¹⁷⁾。メタノール転化生成物の選択率にも、図 7 のように差異を生じた^{20,21)}。この図からわかるとおり、Al-シリケートすなわち ZSM-5 に比べて、Ga-, Cr-, V-シリケートなどガソリン選択率の高いものと、Fe-, Co-, Pt-シリケートなど

Fig. 7 Hydrocarbon distribution in methanol to hydrocarbon conversion on various metasilicates.

Catalyst: Si/Metal atomic ratio 3,200

Feed gas: 20% MeOH-80% N₂, SV 2,000 h⁻¹, 300 °C

C₂~C₄ オレフィン選択率の高いものが識別される。ガソリンと芳香族の選択率の序列²⁰⁾は、次のようにほぼ

ガソリン: Ga>V≈Cr>Sc>Mn≈Ge>La>

Al>Ti>Zr≈Ni>Fe>Pt≈Co

芳香族: Cr>La>V≈Ga≈Sc>Ge>Mn≈

Ni≈Al≈Zr>Pt≈Ti>Co>Fe

オレフィン: Ga≈Cr<V<Sc≈Ge<Mn<La≈

Al<Ni<Zr≈Ti<Fe<Co≈Pt

共通し、また C₂~C₄ オレフィン選択率の序列はガソリンの多い順とは逆となっている。このことは、H-ZSM-5 ゼオライトの酸点上で起こる、先に述べた逐次反応の経過²²⁾に照らして、各触媒の酸性質を反映しているものと見ることができる。

6. 金属を多量含むメタロシリケートの合成

前節で述べたように、Si/Metal 原子比が 3,200 という微量では、金属がペンタシル型シリカ結晶の格子に組み込まれているか否かはわかりにくい。これらの新規なメタロシリケートの物性と触媒性能をより一層明らかにするため、金属の含量の異なるメタロシリケートの合成を

試みた。

前記のメタロシリケート群のうち、メタノールからガソリンもしくは芳香族に富んだ生成物を与える Ga-シリケートと V-シリケートについては、少なくとも Si/Ga 原子比 21^{17,23)}, Si/V 原子比 70²⁴⁾の比較的高濃度まで結晶格子に組み込むことが可能なことを見出し、それぞれ、低級パラフィンの芳香族化性能²³⁾, メタノールの炭化水素への転化性能²⁴⁾に対して、これらの組み込み金属の濃度が影響を与えることを観測した。

一方、メタノールからオレフィンに富んだ生成物を与える Fe-シリケートについては、少なくとも Si/Fe 原子比 12 の高濃度まで、仕込み鉄量はほぼ全量結晶に取り込まれることを見出した^{21,25)}。Fe を含んだシリケートの X線回折像²¹⁾は ZSM-5 の場合と同様であり、酸化鉄に帰属される回折像を含んでいないので、Fe の酸化物は極めて微細な状態、おそらく結晶格子に取り込まれた形で結晶内に分散していることがわかる。またこのことは、最も Fe 濃度の高い結晶 (Fe₂O₃ として 10 wt%) でも、含有する有機物を焼却するため 540 °C の空气中で処理した段階でなお乳黄白色を呈していること、20~50 atm の加圧下で合成ガスの転化がごく僅かしか起こらないこと²⁶⁾などからも支持される。

Fe を僅か (Si/Fe 原子比 3,200) に含むだけで、合成結晶の晶癖は ZSM-5 とは著しく異なり²⁵⁾、このことは、特に Fe が微量の場合は、Fe の水酸化物ないし酸化物が結晶成長の核としての役割を含んでいることを示唆する。合成結晶粒子を、そのままの状態と、メノウ乳鉢によって 0.2 μm 程度の微細な粒子に摩砕した試料について、X線マイクロアナライザーで Si と Fe の分布を比較した

Fig. 8 Difference in concentration of Fe between surface and bulk of Fe-silicate crystals.

○: unground, ●: ground

結果、図 8^{21,20)}のように、明らかに摩砕した場合の方が、Fe 濃度が大きくなっている。この傾向は、結晶全体に含まれる Fe の濃度が低いほど著しい。即ち、Fe 濃度が低い場合の結晶の表層は、Si 分に富み、結晶粒子内部の方が表層よりも Fe は濃くなっている。Fe 濃度が高くなると結晶外表面付近と内部との Fe 濃度の差は殆どなくなる。このような粒子内の Fe 濃度の分布の仕方は、触媒性能、特に選択性、にあって、以下に述べるように極めて好都合である。

ゼオライトは、Al の 3 価カチオンを Na などのアルカリ金属のカチオンが補って、4 価の Si カチオンと同様に電気的中性を保つが、この Na をプロトンで置換するとき強い固体酸性が発現し、これが触媒の活性点として作用する。Fe-シリケートにおいても、後に述べるように 3 価の Fe イオンがゼオライトにおける Al と同様の役割を果たして酸性点の発現に寄与している。生成物における分子形状選択性は、結晶粒子内部の細孔の大きさによって規制を受けるので、粒子外表面に酸点が分布していると非選択的反応が混入してくる。結晶内拡散は、流通気相における分子拡散に比べ非常に遅い²⁷⁾ので、粒子外表面積の内部表面に対する比率は小さくても、この表層部で起こる反応の内部で起こる反応に対する比率はかなり大きくなる。この問題に関してかつて筆者ら²⁸⁾は、H-ZSM-5 粒子外表面の酸点を作動させないため、細孔内には入り込めないような分子の大きさの有機塩基（例えばキノリン）を前処理したり、原料ガスの中に混入して供給するなどの処置をして、メタノール転化生成物のうち C₂~C₄ オレフィンの選択性を向上させた。しかし、このような部分的な修飾による方法よりも、本研究の Fe-シリケートの例のように、外表面が酸性の殆どないシリカ層で覆われているという構造によって、触媒粒子自体にその性能が備わっていることの方が望ましい。またこのような構造をとることによって、結晶粒子が小さく触媒有効係数が大きくなって単位触媒量当りの触媒活性が増しても、非選択的触媒反応が生起する外表面の面積が増えているにもかかわらずその部分は反応に関与せず、従って、反応の高い選択性が期待できる。

Fe-シリケートの酸点量は、50℃、1atm において、N₂ 希釈の 5% NH₃ の吸着飽和の後、N₂ で溶出させてから測定した TPD 曲線より算出した。TPD 曲線²¹⁾は典型的な H-ZSM-5 に見られるのと同様に、300℃ 付近を境とする低温、高温の二つのピーク²⁹⁾に分割された^{21,30)}。これらは、弱酸点と強酸点に対応するものであるが、Fe 含量の増加とともに、両酸点とも増加し、Si/Fe 原子比 40 付近で最大を示し、それ以上に Fe の含量が増すと、

酸点量はやや減少する傾向となった。

7. Fe-シリケートによるメタノールの低級オレフィンへの定量的転化

上に述べたように、微量の金属の水酸化物あるいは酸化物がメタロシリケート結晶成長の核形成に大きなかわりを持っていることが示されたので、原料鉄塩の種類や濃度を変えて Si/Fe 原子比 3,200 の Fe-シリケートを合成し、メタノール転化性能を比較した。その結果、Fe(NO₃)₃ を原料塩に用いて、基準処方²¹⁾（文献 17 の処方 4）²⁷⁾ の場合の 1/2~1/3 にこの鉄塩水溶液を希釈したとき、オレフィン選択性が特異的に高くなる Fe-シリケートが得られた^{26,32)}。この触媒を用いて、メタノール 20%-N₂ 80% のガスを SV 8,000 h⁻¹ の条件で流通し、温度の依存性を見たのが図 9^{20,21)}である。295℃ において、メタノールの転化率は 33.0%（炭化水素へ 16.8%、ジメチルエーテルへ 16.2%）であるが、選択率は、エチレン 54.7%、プロピレン 41.5%、ブテン 1.4%、C₂~C₄ オレフィンの合計 97.6% で、残りは痕跡量のメタンと C₅⁺ オレフィンであった。300℃ 以上で転化率は急激に増え、320℃ 以上で転化率、選択率とも一定となる傾向を示した。350℃ での転化率は 82.0%（炭化水素へ 78.0%、ジメチルエーテルへ 4.0%）となり、エチレンが減り、ブテンが増えた。C₂~C₄ オレフィン 61% とオレフィンに富むガソリン 37% とで 98% を占め、C₂~C₄ パラフィンが 2% に過ぎなかった。芳香族炭化水素はまったく生成せず、少なくとも 25 時間の使用中、コークの生成や劣化の徴候はまったく認められなかった。295℃ 付近での反応で、メタノールから炭化水素へ転化した部

Fig. 9 Effect of temperature on the distribution of hydrocarbons formed from methanol on the improved Fe-silicate catalyst.

Feed gas : 20% MeOH-80% N₂, SV 2,000 h⁻¹, 300℃

分の反応は,

で表わされ, 芳香族の生成を伴わないためコークの生成が起こらないこと, および脱水素しないため生成オレフィンが低級パラフィンに転化しないことが理解される。

Fe-シリケートのFe濃度を増すと, $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ オレフィンの選択率が増加したが, これは, ZSM-5においてAlを増すとオレフィンが減って芳香族と低級パラフィンが増すことと対照的である²¹⁾。この原因を明らかにするには, 今後のより詳細な検討が必要である。

8. Fe-シリケートによる低級オレフィン の高オクタン価ガソリンへの定量的転化

筆者ら³³⁾は, 合成ガスから中間にメタノールを経由してガソリンを合成する目的の研究において, 低温メタノール合成触媒と H-ZSM-5 ゼオライトとの組み合わせ触媒を検討した際, 低温メタノール合成触媒の最適作動温度域である 300℃ 以下の温度で, メタノールを円滑に炭化水素に転化するような高活性 H-ZSM-5 が必要となった。ところがこの反応は自己触媒的に進む^{34, 35)}ため, このような低温域では急に炭化水素への転化が起こらなくなる。そこで筆者ら³⁶⁾は, この自己触媒的な段階を解消させて低温から円滑に反応が進行するための反応促進剤について研究し, エタノール, 2-プロパノール, アリルアルコールなどの微量添加, あるいは, エチレン, プロピレンなどの低級オレフィンの原料ガス中への添加や, これら低級オレフィンによる H-ZSM-5 への前処理によっても, 顕著な反応促進効果があることを見い出

Fig. 10 Effect of temperature on the product distribution of propylene conversion on H-ZSM-5.

Feed gas: C_3H_6 100%, GHSV 900 h^{-1}

した。更に, オレフィンに H-ZSM-5 を通じたところ, 高収率でガソリンが得られることを見い出した^{37, 38)}。ところが, H-ZSM-5 を触媒とした場合, 図 10²⁰⁾のように, 昇温に伴い芳香族炭化水素と低級パラフィンが顕著に増加し, ガソリンの選択率は低下した。オレフィンのオリゴマーが芳香族化する際に生じる水素が, H-ZSM-5 上で低級オレフィンを水素化するためである。このオレ

Fig. 11 Product distribution of propylene conversion on various metallosilicates.

Feed gas: C_3H_6 17% - N_2 83%, GHSV 900 h^{-1} , 295 °C

フィン転化反応は発熱反応であるので、この触媒のように、触媒層の温度上昇に伴って容易にガソリンの選択率が低下することは望ましくない。そこで、種々のメタロシリケートを触媒として、窒素で 17% に希釈したプロピレンを原料にしてプロピレン転化性能を比較した結果、図 11 のように、前節 (7) で述べた Fe-シリケート (Si/Fe 3,200) の場合に、C₃ 以下の炭化水素は僅か (1.2%) で、少しのブタン (2.4%) のほか、ブテン (28.0%) と C₅~C₁₁ (68.4%) とで計 96.4% が占められた³⁸⁾。ZSM-5 や他のメタロシリケートに比べ、芳香族炭化水素が特に少ない (3.8%)。

プロピレン濃度を 50% まで上げると C₄ 以下のパラフィンに更に減り、ブテンも著しく減って C₅⁺ が増加した。純プロピレンを通じるとほぼ定量的 (99%) に液状炭化水素に転化し、この液は C₅~C₁₁ 87%, ブテン 11% を含み、芳香族は 10% と比較的低い C₅⁺ 留分中に内部オレフィンが多く、イソ体に異性化されているため、実測オクタン価は 95 という高い値を示した³⁸⁾。SV を 900 h⁻¹ から 4,500 h⁻¹ まで 5 倍に上げて、なお生成物はすべて液状炭化水素であり、やや軽質化した、イソモノオレフィンに富む特徴は変らなかった。295℃ において SV 4,500 h⁻¹ でプロピレンを導入したとき、プロピレン転化率 95.6%, 空時転化量 193 mol/l·h (8.09 kg/l·h) という極めて高い速度で、ほぼ定量的に高オクタン価ガソリンに転化するという結果が得られた³⁸⁾。このように大きな反応速度が得られることは、触媒の活性点近傍において、反応原料、中間体、生成物などによる反応抑制作用が存在しないことを強く示唆するもので、固体触媒としては極めて特異的なことと言わなければならない。

Fe-シリケートは、エチレンおよびブテンの 4 種の異性体に対しても、プロピレンの場合とほぼ類似の生成物を与えた。Si/Fe 原子比 3,200 の Fe 低濃度のシリケートでは、エチレンの転化速度は低かった³⁸⁾が、Si/Fe 原子比 400~12 の Fe 高濃度のシリケートを用いることにより、プロピレン、ブテンの場合と同等の転化速度が得られた³⁹⁾。

このように、低級オレフィンから、C₁₁ までのイソモノオレフィンが定量的に生成する反応は、

で示され、芳香族化に伴う脱水素、水素添加、縮合芳香族の形成もないため、低級パラフィンやコークの生成も起こらず、触媒劣化を伴わないことが期待された。実際

には、選択率にして 10% 未満の芳香族炭化水素が生成しているので、上式の反応が完全に選択的に起こっているのではないが、SV 1,000~2,000 h⁻¹ でプロピレン転化の連続流通試験を試みた結果、SV 1,000 h⁻¹ 換算で 100 時間後も活性の変化を認めず、またコークによる着色も起こらなかった⁴⁰⁾。

現在、Fe-シリケートのほかにも、Ni-シリケート、Co-シリケートなど、メタノール転化においてオレフィン選択性の大きかった触媒群に拡張して、オレフィンからガソリン合成の高選択的合成能の高い触媒の開発を継続中である⁴⁰⁾。

9. おわりに

常圧の温和な条件下に、低級オレフィン類から高い反応速度で定量的に高オクタン価ガソリンが合成できることは、これらの新規なメタロシリケート触媒が、従来の重合ガソリン合成に用いられた触媒とは異なり、分子形状選択性と適度に強い固体酸性により、低級オレフィンのオリゴメライゼーションと異性化が同時に行われているもので、結晶粒子の表層が酸性のないシリカ層で覆われている特徴も、高い選択率の維持と、表層でのコーク生成の抑制に役立っていると見られる。

同じ触媒でも、メタノールやジメチルエーテルの分圧が共存すると、オレフィンのオリゴメライゼーションの進行が抑制され、メタノールからオレフィンの高選択合成ができるので、今後これらの反応機構の詳細と触媒構造との関連を明らかにして行きたい。

これらのメタロシリケートを実用工業触媒として完成することによって、

という、各種の石油代替資源からの新規な高選択的ガソリン合成のルートの成立が期待できる²⁰⁾。

ご指導賜った京都大学名誉教授武上善信先生ならびに協力頂いた教官、大学院生、卒研究生、研究生の方々 (引用文献に記載) に感謝いたします。

(昭和 60 年 9 月 10 日受理)

文 献

- 1) 松浦 保, 化学と工業, 32, 918 (1979)
- 2) 乾 智行, 表面, 20, 57 (1982)

- 3) 乾 智行, 表面, **23**, 518 (1985)
- 4) 門田憲章, 触媒工学講座第8巻, 触媒反応 (3), 重合, 触媒学会編, 地人書館, 1965, p. 1
- 5) 丸谷健一, 触媒講座第8巻, 工業触媒反応 I, 触媒学会編, 講談社, 1985, p. 41
- 6) 乾 智行, セラミックデータブック '83, 工業製品技術協会, 1983, p. 39
- 7) 乾 智行, 触媒, **25**, 261 (1983)
- 8) 乾 智行, 触媒講座第9巻, 工業触媒反応 II, 触媒学会編, 講談社, 1985, p. 52
- 9) T. Inui, T. Ishihara, N. Morinaga, G. Takeuchi, H. Matsuda, Y. Takegami, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **22**, 26 (1983)
- 10) T. Inui, N. Morinaga, Y. Takegami, *Appl. Catal.*, **8**, 187 (1983)
- 11) 乾 智行, 石原敬之, 森永紀子, 竹内玄樹, 荒木英一, 蟹江敏広, 武上善信, 日化, 221 (1982)
- 12) T. Inui, T. Ishihara, Y. Takegami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 936
- 13) T. Inui, G. Takeuchi, Y. Takegami, *Appl. Catal.*, **4**, 211 (1982)
- 14) 中田真一, 藤原英彦, 浅岡佐知夫, 高橋弘光, 石油学会第26回研究発表会要旨集, p. 37 (1984)
- 15) T. Inui, N. Morinaga, T. Ishihara, T. Kanie, Y. Takegami, *J. Catal.*, **79**, 176 (1983)
- 16) C. J. Plank, E. J. Rosinski, A. B. Schwartz, *USP*, **1**, 402, 981 (1974)
- 17) T. Inui, O. Yamase, K. Fukuda, A. Itoh, J. Tarumoto, N. Morinaga, T. Hagiwara, Y. Takegami, *8th Intern. Congr. Catal., Berlin, 1984, Preprints*, p. 569
- 18) 乾 智行, 森永紀子, 山瀬 修, 投稿準備中
- 19) T. Inui, Y. Takegami, *Pan-pacific Synfuels Confer., Tokyo, 1982*, p. 145
- 20) T. Inui, *J. Japan Petrol. Inst.*, **28**, 279 (1985)
- 21) T. Inui, H. Matsuda, O. Yamase, H. Nagata, K. Fukuda, T. Ukawa, A. Miyamoto, *J. Catal.*, 投稿中
- 22) C. D. Chang, A. J. Silvestri, *J. Catal.*, **47**, 249 (1977)
- 23) 岡住文郎, 牧野義典, 松田洋和, 乾 智行, 日化第50春季年会講演予稿集 I, p. 174 (1985)
- 24) T. Inui, D. Medhanavyn, P. Prasertthdam, K. Fukuda, T. Ukawa, A. Sakamoto, A. Miyamoto, *Appl. Catal.*, 印刷中
- 25) 長田秀夫, 松田洋和, 黒田 徹, 吉川正晃, 山瀬 修, 乾 智行, 日化第50春季年会講演予稿集 I, p. 715
- 26) 乾 智行, 松田洋和, 福田晃一, 鶴川隆世, 長田秀夫, 第14回石油化学討論会要旨, p. 217 (1984)
- 27) 乾 智行, 触媒講座第1巻, (基礎編1) 触媒と反応速度, 触媒学会編, 1985, 印刷中
- 28) T. Inui, K. Fukuda, N. Morinaga, Y. Takegami, *J. Japan Petrol. Inst.*, **27**, 188 (1984)
- 29) T. Inui, H. Matsuda, Y. Takegami, *Proc. 6th Intern. Zeolite Confer., D. Olson, A. Bisio ed., Butterworths*, 1984, p. 316
- 30) 乾 智行, 松田洋和, 黒田 徹, 長田秀夫, 吉川正晃, 第2回シー・ワン触媒化学シンポジウム要旨, p. 75 (1985)
- 31) T. Inui, T. Suzuki, M. Inoue, Y. Murakami, Y. Takegami, *Studies, Sur. Sci. Catal.*, **18**, 201 (1984)
- 32) 松田洋和, 乾 智行, 昭和60年度触媒研究発表会 4F05 (1985)
- 33) T. Inui, T. Hagiwara, O. Yamase, K. Kitagawa, H. Yamaguchi, Y. Takegami, *J. Japan Petrol. Inst.*, **28**, 225 (1985)
- 34) H. Y. Chen, W. J. Regan, *J. Catal.*, **59**, 123 (1979)
- 35) Y. Ono, T. Mori, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **77**, 2209 (1981)
- 36) T. Inui, T. Hagiwara, J. Tarumoto, *J. Japan Petrol. Inst.*, **28**, 341 (1985)
- 37) 樽本潤一, 乾 智行, 第52回触媒討論会 (A) 予稿集, p. 220 (1983)
- 38) 乾 智行, 樽本潤一, 岡住文郎, 松田洋和, 第14回石油化学討論会予稿集, p. 229 (1984)
- 39) 岡住文郎, 松田洋和, 乾 智行, 日化第50春季年会講演予稿集 I, p. 706 (1985)
- 40) 長田秀夫, 岡住文郎, 松田洋和, 大東 昇, 乾 智行, 昭和60年度触媒研究発表会予稿集, 4F10 (1985)