

メタノールからの軽質オレフィン製造

高谷 晴生

化学技術研究所

要旨

いわゆるオイルショックに対処した研究テーマの一つである。メタノールからの低級オレフィン合成用触媒の開発を目的とした。触媒性能の目標値は（エチレン+プロピレン）について、空時収率(STY) 290g/(l・h) 以上、選択率 60 (C%) 以上である。化学技術研究所とシーワン化学技術研究組合のうちの出光石油化学、宇部興産、日本石油化学、丸善石油化学の4社が共同研究した。

探索研究として、ZSM-5 ゼオライトを中心に種々のゼオライトを合成し、修飾してその触媒機能を調べた。その結果、水熱合成時にアルカリ土類金属を含有させた ZSM-5 ゼオライトが 500°C 超えの高温で高い低級オレフィン選択率を有することを見出した。しかし、高温では、触媒活性は劣化するのが常なので、以後の研究は活性劣化を対象にして進めた。

はじめに、アルカリ土類金属含有の効果調べた。ZSM-5 は強酸であるが、アルカリ土類金属を含有させると、その酸強度が弱められる。酸強度の低下の程度はアルカリ土類金属の種類と量に依る。Al 量を一定とし、Ca 量を変えた Ca 含有 ZSM-5 を合成して反応させると、Ca/Al<sub>2</sub> が大きいときに、次の二効果が認められた。

- ① コーキングの前駆物質である BTX の生成が抑えられた。コーキングの抑制。
- ② 触媒寿命が長くなった。

また、酸点である四配位 Al 量を <sup>27</sup>Al-MAS NMR で測定して、水蒸気存在下での脱 Al の速度を求め、酸強度の低下により脱アルミニウム反応が抑えられたことが分かった。

水熱合成時（ゼオライト合成時）にゼオライトに含有させられるアルカリ土類金属量には限界があるが、その限界を超えてアルカリ土類金属修飾量を多くする方法として、その炭酸塩をアルカリ土類金属含有 ZSM-5 と混合する方法を見出した。実際に、この混合物を触媒として使用することにより触媒寿命を延長できた。

長期寿命試験はメタノール転化反応あるいはジメチルエーテル転化反応についてマイクロリアクターにより行った。その結果、次の3種類の修飾 ZSM-5 触媒が目標の STY と選択率を 900 h 以上に亘って越えた。なお、ジメチルエーテルを原料とすると発熱量が減少する利点と、発生する水蒸気量がメタノールの場合の半分になる2つの利点がある。

\*メタノール原料

Ca 混合 Ca 含有 ZSM-5	1000 h	2 回燃焼再生
Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 混合微結晶 ZSM-5	900 h	燃焼再生

\*ジメチルエーテル原料

Sr 混合 Ca 含有アルミノボロシリケイト	2600 h	12 回燃焼再生
------------------------	--------	----------

ベンチスケール試験では Ca 混合 Ca 含有 ZSM-5 を選び、触媒性能を確認した。パイロットプラントの概念設計をした。

## 1. はじめに

工業技術院の大型プロジェクト「一酸化炭素を原料とする基礎化学品の製造法」は昭和55年度から昭和61年度までの7年間行われた。OPEC(石油輸出国機構)の生産・価格カルテルにより石油が自由に輸出入できなくなり、価格も高騰した、いわゆるオイルショックに対処するための政策の一つとして、化学工業界の要望により実施された大型プロジェクトである。一酸化炭素やメタノールのような炭素原子一個の化合物を扱う化学をシーワン化学と呼ぶことから、「シーワン化学大型プロジェクト」とも呼ばれた。

「メタノールからの軽質オレフィン製造」はシーワン化学大型プロジェクトのなかの1テーマであり、メタノールから軽質オレフィンを製造できる触媒の開発を目的とした。触媒性能の目標値は(エチレン+プロピレン)について、空時収率 290g/(l・h)以上、選択率 60(C%)以上である。化学技術研究所とシーワン化学技術研究組合のうちの出光石油化学、宇部興産、日本石油化学、丸善石油化学の4社は化学技術研究所に集まり共同研究した。

「メタノールからの軽質オレフィン製造」のテーマは「東工試ものがたり」には化学技術研究所の阪東憲一郎課長(当時)がシーワンプロジェクトに提案したことが記されている。化学技術研究所は東京工業試験所の時代から、メタノール合成触媒の研究をはじめに、CO(一酸化炭素)に関わる触媒研究の伝統があり、阪東課長はこの分野の世界の研究情勢についてよく勉強されていて、国家プロジェクトの必要性を痛感されていた。

研究開始のまえから、シーワン化学技術研究組合から研究情報が送られてきて、いろいろなゼオライトを用いて、目標の選択率を越えている報告がいくつか送られてきた。これらの情報などを参考にしながら、メタノール転化反応測定装置と物性測定装置等を準備して、まず、自分たちのデータを取得することから始めた。

なお、プロジェクト終了後にプロジェクトの研究内容をまとめた“Progress in C<sub>1</sub> Chemistry in Japan”, がシーワン化学技術研究組合から出版されている。また、低級オレフィン合成については、石油学会誌に Review Paper として、纏められているので参考にしてください。<sup>2)</sup>

## 研究内容

メタノールからのエチレン合成反応とプロピレン合成反応は次のように水の生成と発熱を伴う。

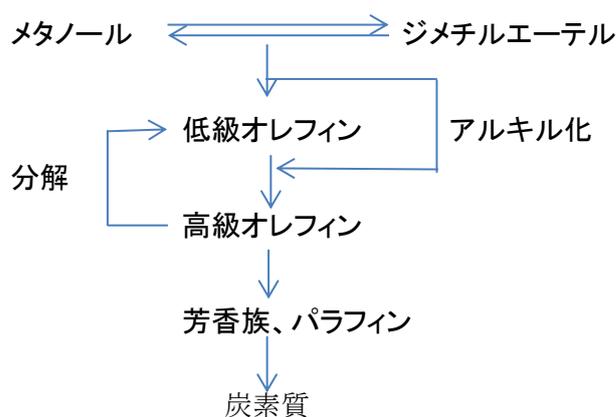


メタノールからの炭化水素合成はMobil社のMTGプロセス(Methanol to Gasoline)<sup>3)</sup>によるガソリン製造に代表される。Mobil社は形状選択性ゼオライト触媒ZSM-5<sup>4)</sup>を開発した。ZSM-5はSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比を広範囲に変えることができ、高シリカゼオライトは、熱安定性と疎水性が高い。柱状の細孔が3次的に連結されていて、細孔は酸素10員環

からなり、細孔径は約 0.6 nm である。<sup>5)</sup>

メタノールとジメチルエーテルは平衡を保ちながら、まずエチレン、プロピレンなどの低級オレフィンになり、次いでオリゴメリゼーションあるいはアルキル化反応により、より高級なオレフィンになる。高級オレフィンは分解して低級オレフィンになるとともに、他方、水素移行反応により芳香族炭化水素とパラフィンにも変わる。さらに、芳香族炭化水素から活性劣化につながる炭素質物質が生成する。

図 1. MTG プロセスの反応機構<sup>6-11)</sup>



この反応機構に従えば、低級オレフィンを得たい場合は、この逐次反応の後段の反応を抑えればよい。この目的を達成するために、メタノール分圧を下げる<sup>12)</sup>、チャバサイト<sup>13)</sup>、エリオナイト<sup>14)</sup>、ZSM-34<sup>15)</sup>のような小さな細孔を有するゼオライトを使用する、Mg, Ca, Mn, Pなどでゼオライトを修飾して酸強度、酸量を制御する<sup>16-19)</sup>、高シリカゼオライト<sup>20)</sup>、を使用すること等が提案されていて、70%を越える高い低級オレフィン選択率を得た例がいくつか報告されている。このときの問題は炭素質物質の生成による活性劣化が著しいことで、活性が長続きしない。細孔の中の反応であるから、大きな分子は出来にくいので炭素質生成は抑制されるであろうが、その抑制を越えて、活性劣化につながる炭素質物質が生成するということであろう。

また、低級オレフィンの選択的合成には反応温度を高くするか、高シリカ型ゼオライトの使用が有利であることが知られている。しかしながら、高温下では炭素質生成による活性劣化とともにゼオライトの骨格からの脱アルミニウムによる活性点の破壊も起こる。前者による失活は炭素質の燃焼除去により再生可能であるが後者による失活は再生不可能とされている。

## 1. 探索段階の研究

### 1. 1. *n*-ブタノールを結晶化剤とする ZSM-5 ゼオライト

研究の初めの段階の情報確認と探索研究として、特許や学術論文に報告されている小さい細孔を有するいろいろなゼオライトを合成して、活性を調べたが、報告されているよう

な高い低級オレフィン収率がえられなかった。炭素質物質の生成による活性劣化により、報告されているような高い選択率が得られなかったと考えられる。その中で、*n*-ブタノールを結晶化剤とするゼオライトが高い ( $C_2=+C_3=$ ) 収率をしめした。<sup>21-26)</sup>

*n*-ブタノールを結晶化剤とするペンタシル型ゼオライトは大きな結晶( $4\mu\text{m}\times 8\mu\text{m}$ )であり、結晶表面の酸量が少なく、反応の形状選択性に優れている。結果として、 $300^\circ\text{C}$ 付近の有効転嫁率(メタノールからの炭化水素への転化率)30%程度のところで目標とする( $C_2=+C_3=$ )収率60%の値を得た。<sup>23)</sup> 接触時間を短くして、反応初期の高い選択率を得ようとする方式でのベンチ候補の触媒とした。

**ZSM-5** ゼオライトの外表面をシリカライトでコーティングしてアルコール法と同様な結果を得ている。

## 1. 2. ZSM-5 ゼオライトによる結果<sup>27)</sup>

### (a) 高シリカ ZSM-5 の合成

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が70~ $\infty$ の高シリカ ZSM-5 は、コロイダルシリカ、硝酸アルミニウム・九水和物、水酸化ナトリウム、テトラプロピルアンモニウムブロミドおよび水からなる水性ゲル混合物を水熱処理して合成した。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が70、100、200、400、680、1100と3300の7段階の組成の ZSM-5 を用意した。3300のものは硝酸アルミニウムなしで合成したシリカライトであるが、その中に3300に相当する不純物アルミニウム量が含まれていた。

### (b) メタノール転化反応

メタノール転化反応は石英製反応管に触媒2mlを充てんした固定床で行い、Arを生成物分析のための内部標準として用いた。メタノールの液空間速度LHSV= $2.3\text{h}^{-1}$ で、反応温度は $400^\circ\text{C}$ から $50^\circ\text{C}$ ずつ高くして、 $600^\circ\text{C}$ までとした。

反応結果を表1にまとめた。(パラフィン+BTX)のガソリン成分の収率が高いのは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が低い70の ZSM-5 を低温で反応させたときの80%である。一方、( $C_2=+C_3=$ )オレフィン収率が高いのは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が大きい200と400の ZSM-5 の反応温度 $500^\circ\text{C}$ のときの40%であった。また、 $500^\circ\text{C}$ を超える温度では、未反応メタノールが生成物中に現れて炭化水素への転化率は100%に達しなくなる。以上の結果は、

表1. ZSM-5 の反応結果の概要

ZSM-5 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比	(パラフィン+BTX) 収率	( $C_2=+C_3=$ ) 収率	炭化水素への転化率 100%の温度
70	80% ( $400^\circ\text{C}$ で)	30% ( $500^\circ\text{C}$ )	$\leq 500^\circ\text{C}$
100	80% ( $400^\circ\text{C}$ で)	30% ( $500^\circ\text{C}$ )	$\leq 500^\circ\text{C}$
200	60% ( $400^\circ\text{C}$ で)	40% ( $500^\circ\text{C}$ )	$\leq 500^\circ\text{C}$
400	50% ( $400^\circ\text{C}$ で)	40% ( $500^\circ\text{C}$ )	$\leq 500^\circ\text{C}$
680	45% ( $400^\circ\text{C}$ で)	35% ( $450^\circ\text{C}$ )	$\leq 450^\circ\text{C}$
1100	30% ( $400^\circ\text{C}$ で)	30% ( $450^\circ\text{C}$ )	なし

ZSM-5 がガソリン合成用であることを納得させる。

### 1. 3. アルカリ土類金属含有 ZSM-5 の反応結果<sup>28-31)</sup>

#### (a) アルカリ土類金属含有 ZSM-5 の合成

アルカリ土類金属源は酢酸塩を使用した。その他の合成条件は ZSM-5 合成のときと同じである。水熱合成時にゼオライト中に取り込まれたアルカリ土類金属を含有と表現した。合成した ZSM-5 結晶中の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比 = 200 で、ZSM-5 中のアルカリ土類金属対  $\text{Al}_2$  の比は次のとおりである。

Mg/ $\text{Al}_2$  比 = 0.87、Ca/ $\text{Al}_2$  比 = 3.23、Sr/ $\text{Al}_2$  比 = 3.61、Ba/ $\text{Al}_2$  比 = 2.87

#### (b) メタノール転化反応

反応結果を表 2 にまとめた。Mg 含有の場合は全反応温度域で未反応メタノールが認められなかったが、Ca, Sr, Ba 含有のときは低温時にはメタノールが認められた。Ca あるいは Sr 含有 ZSM-5 が目標値の 60% を超える ( $\text{C}_2= + \text{C}_3=$ ) 収率を示した。他方、(パラフィン + BTX) 収率は低い値であったが、その中で、高温時ほど BTX が多かった。

表 2. メタノール転化反応の結果

含有アルカリ土類金属	( $\text{C}_2= + \text{C}_3=$ ) 収率	(パラフィン + BTX) 収率	未反応メタノール有の時の温度
Mg 含有	55% (550°C で)	30%	
Ca 含有	60% (600°C で)	15%	400~450°C
Sr 含有	60% (600°C で)	20%	400~500°C
Ba 含有	0%	20% (600°C)	400~600°C

以上の結果では、Ca 含有と Sr 含有 ZSM-5 が高温で高い ( $\text{C}_2= + \text{C}_3=$ ) 収率を示した。Ca あるいは Sr を含有させることにより、ZSM-5 の強酸が弱酸に変わり、メタノールの転化反応が遅くなり、その加速のために温度を高くしたが、それでも、後段の BTX やパラフィンの生成反応はさらに強く抑制されて、結果として高い低級オレフィン収率になったと考えられる。

### 2. アルカリ土類金属含有ゼオライトの触媒寿命

Ca 含有ゼオライトが 500~600°C の高い温度で目標値を超える ( $\text{C}_2= + \text{C}_3=$ ) 収率を示した。しかし、高温下では触媒の活性が劣化しやすいことは常識であるので、触媒寿命の試験を行うことにより広くアルカリ土類金属含有 ZSM-5 の実用性を検討した。

#### 2. 1. アルカリ土類金属含有ゼオライトの合成

合成した ZSM-5 結晶中の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比は仕込み比とほぼ同一であった。一方、アルカリ土類金属を M' とすると、M'/Si 比は仕込み比より小さくなっていった。M'/ $\text{Al}_2$  比は Mg 含有ゼオライトでは Al 量に無関係に 1 に近い値であるのに Ca, Sr, Ba では 1 を超える大きな値であった。これらのアルカリ土類金属はゼオライト中に含まれている。FTIR により、ブレンステッド酸点の Si(OH)Al のヒドロキシル基の吸収ピーク  $3605 \text{ cm}^{-1}$  を測定すると、アルカリ土類金属の含有により、 $3605 \text{ cm}^{-1}$  の吸収ピークは弱くなっていた<sup>29)</sup>。

## 2. 2. Ca 含有 ZSM-5 中の Ca/Al<sub>2</sub> 比を大きくしていくときの生成物量と触媒寿命<sup>32)33)</sup>

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比を 200 に固定したまま、Ca/Al<sub>2</sub> 比を 4 以下の 14 段階で変えた ZSM-5 ゼオライトを合成した。それらのゼオライトについて、反応温度 600℃ に昇温後 3 時間目の (エチレン+プロピレン) 収率、C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub> パラフィン収率と BTX 収率を調べた。結果を表 3 にまとめた。Ca/Al<sub>2</sub> 比を 0.5 から 2 に大きくすると (エチレン+プロピレン) 収率は 50% からすこしずつ増えて 60% を越えるようになるが、他方、C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub> パラフィン収率は 10% から 5% に、BTX 収率は 20% から 10% と小さくなった。その後、Ca/Al<sub>2</sub> 比を 2 を超えて 4 まで大きくしても (エチレン+プロピレン) 収率は 60% のほぼ一定の値であり、C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub> パラフィン収率は 5%、BTX 収率は 10% とほぼ一定の値であった。

表 3. に触媒寿命も示した。ここでの、触媒寿命は生成物中に未反応メタノールが現れるまでの反応時間とした。600℃ での触媒寿命は Ca/Al<sub>2</sub> 比 0.5 のときの 10 h から 4 のときの 50 h まで単調に長くなった。このことは、Ca/Al<sub>2</sub> 比を 4 よりさらに大きくできれば寿命が長くなる可能性を示す。また、Ca 含有による触媒の弱酸化は炭素質の前駆体となる BTX の生成速度を遅くして、炭素質生成による活性劣化を小さくしたと言える。

表 3. Ca/Al<sub>2</sub> 比を 0.5 から 2 を超えて 4 まで大きくするときの各収率の変化と触媒寿命

項目	数値		
Ca/Al <sub>2</sub> 比	0.5	→	2 → 4
(C <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> ) 収率	50%	↑ ↑ ↑	60% 60%
C <sub>1</sub> ~C <sub>5</sub> パラフィン収率	10%	↓ ↓ ↓	5% 5%
BTX 収率	20%	↓ ↓ ↓	10% 10%
触媒寿命	10 h	↑ ↑ ↑	30 h ↑ ↑ 50 h

## 2. 3. 水蒸気雰囲気下でのゼオライト骨格からの脱アルミニウム反応速度<sup>34)37)</sup>

<sup>27</sup>Al-MAS NMR 測定によりゼオライト骨格中にある四配位 Al 量を測定できる。この四配位アルミニウムが強酸点を形成するので、この脱アルミニウムは酸点の消失を意味する。SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が 200 の ZSM-5 と Ca 含有 ZSM-5 について 600℃ で水蒸気処理を行い、脱アルミニウムの速度を測定した。脱アルミニウムの速度はゼオライト中の四配位 Al 量に 2 次に依存する次式で表された。

$$-dA/dt = k_2 \cdot A^2$$

ここに、A=四配位 Al 量、t=水蒸気処理時間、k<sub>2</sub>=2 次の速度定数である。脱アルミニウム速度が四配位 Al 量の 2 次に比例することは、プロトンが脱アルミニウムの触媒であり、高温、水蒸気存在下ではプロトンがゼオライト細孔の内面上で非局在化しているとして理解できる。

脱アルミニウムの積分速度式は次式となる。

$$[(A_0/A) - 1] = A_0 \cdot k_2 \cdot t$$

ここに、A<sub>0</sub>=初期の四配位 Al 量である。表 4 に水蒸気処理の結果を A<sub>0</sub>・k<sub>2</sub>(day<sup>-1</sup>) で

示した。なお、Mg 含有 ZSM-5、Sr 含有 ZSM-5 と Ba 含有 ZSM-5 の結果は一点の測定結果から計算した。

表中に、 $A$  が  $0.5A_0$  に減少する時間（半減期）を  $A_0 \cdot k_2(\text{day}^{-1})$  の値から計算して示した。無修飾の ZSM-5 では 6 h で酸点が半減してしまうことと、アルカリ土類金属を含有させることにより、ゼオライト骨格からの脱アルミニウムが抑制されることが分かる。これらの半減期は、水蒸気雰囲気、600°C ではアルカリ土類金属修飾 ZSM-5 はこの程度の触媒寿命しか持てないことを示す。

表 4. 600°C での水蒸気処理を行うときの四配位 Al 量の半減期

ゼオライト	$A_0 \cdot k_2(\text{day}^{-1})$	四配位 Al 量の半減期
ZSM-5	4.0	0.25 d = 6 h
Mg 含有 ZSM-5	$4.0 \times 10^{-1}$	2.5 d = 60 h
Ca 含有 ZSM-5	$1.9 \times 10^{-1}$	5.3 d = 130 h
Sr 含有 ZSM-5	$2.6 \times 10^{-2}$	38 d = 920 h
Ba 含有 ZSM-5	$1.9 \times 10^{-2}$	53 d = 1300 h

#### 2. 4. 寿命試験（反応温度 550°C、1000 h）<sup>38)</sup>

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が 200 のアルカリ土類金属含有 ZSM-5 の反応温度 550°C での 1000 h の寿命試験を行った。ここの寿命試験では未反応メタノールが生成物中に見いだされると燃焼再生し、それを繰り返した。従って、多くの場合、(エチレン+プロピレン) 選択率 60% の目標値は達成されていない。結果を表 5 にまとめた。

Mg 含有 ZSM-5 ゼオライトの場合は、活性の低下が激しくて、17 回の燃焼再生をおこなったが、660 h で終了した。

Ca/Al<sub>2</sub> 比=2.66 の Ca 含有 ZSM-5 ゼオライトを使って、10 回の燃焼再生を伴う 1000 h のメタノール転化反応を行った。次の再生までの反応時間は再生回数の増加とともに 120 h から 75 h へと徐々に短くなった。

Sr 含有 ZSM-5 ゼオライトを使って、12 回の燃焼再生を伴う 1000 h のメタノール転化反応を行った。1 回あたりの転化反応時間は再生回数の増加とともに変化せず、74 h ~ 79 h であった。

表 5. アルカリ金属含有 ZSM-5 触媒の寿命試験（メタノール原料、550°C、1000 h）

触媒	寿命 (h)	再生回数	次の再生までの反応時間
Mg 含有 ZSM-5	660 h で終了	17 回再生	
Ca 含有 ZSM-5	1000 h	10 回再生	120 h から 75 h へ次第に減少
Sr 含有 ZSM-5	1000 h	12 回再生	74 h から 79 h とほぼ一定

表 6 には、寿命試験後の触媒層の上部と下部の残存四配位 Al 量とそれらの値の平均から計算した半減期を示す。表 1 の 600°C の結果と比べると、半減期は長くなっている。

表 6. 550°Cでの寿命試験における脱 Al 速度と Al 量の半減期 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比 200)

触媒	試験時間 h	残存四配位 Al 量 (%)		$A_0 \cdot k_2 (d^{-1})$	四配位 Al 量の半減期
		上部	下部		
ZSM-5					
Mg 含有	660	18	19	$1.6 \times 10^{-1}$	6.3d = 150 h
Ca 含有	1000	32	56	$3.1 \times 10^{-2}$	32d = 774 h
Sr 含有	1000	94	94	$1.5 \times 10^{-3}$	670 d = 16000 h

## 2. 5. メタノール転化反応中の Ca の酸点からの離脱<sup>39)</sup>

含有したアルカリ土類金属は反応中に、酸点から外れてしまい、強酸点が再生してしまう。Ca 含有 ZSM-5 を触媒とする 1 回目の反応ではメタノールがゼロになる有効転化率が 100% に到達する温度は 500°C であったが、反応後に炭素質を燃焼除去したのちの 2 回目の反応では 400°C から有効転化率が 100% となり、高活性に変わった。この理由は、強酸点を修飾していた Ca が強酸点から離脱して強酸点が回復したことによる。離脱した Ca は ZSM-5 の細孔内を通過して触媒外表面へ移動していた。この離脱は 550°C 以上の反応温度でもおきている。

この Ca の離脱は次に述べる逆方向のプロセスが起こり得ることを示す。水蒸気雰囲気下、反応温度で触媒をアルカリ土類金属の炭酸塩と混合することで、触媒粒子の外表面から ZSM-5 の細孔内にアルカリ土類金属の水酸化物を拡散させる。次に、これを実証した。

## 2. 6. アルカリ土類金属塩混合の効果

### (a) Ca 混合 Ca 含有 ZSM-5 の 600°Cでの寿命試験<sup>40-42)</sup>

Ca/Al<sub>2</sub>比 2.66、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比 200 の Ca 含有 ZSM-5 ゼオライトを使って、600°C でメタノール転化反応を行ったところ、22 時間で生成物中にメタノールが検出された。メタノール供給速度一定のまま、このゼオライトに重量比で 0.5 の CaCO<sub>3</sub> を混合した Ca 混合 Ca 含有 ZSM-5 触媒を反応させたところ、150 時間後にメタノールが検出された。触媒寿命が 6 倍以上長くなった。結果を表 7 にまとめたが、表中には同じように混合した Sr と Ba の結果も示すが、混合による触媒寿命の延長が見られる。

表 7. アルカリ土類金属混合の寿命試験への効果。反応温度 600°C。

触媒	未反応メタノール検出までの時間
Ca 含有 ZSM-5	22 h
Ca 混合 Ca 含有 ZSM-5	150 h
Sr 混合 Ca 含有 ZSM-5	125 h
Ba 混合 Ca 含有 ZSM-5	92 h
Ca 含有アルミノボロシリケイト	41 h
Sr 混合 Ca 含有アルミノボロシリケイト	146 h

(b) Sr 混合 Ca 含有アルミノボロシリケートの 600°Cでの寿命試験<sup>43-46)</sup>

Ca 含有アルミノボロシリケートを触媒とし、600°Cでメタノール転化反応を行ったところ、41 時間で生成物中にメタノールが検出された。メタノール供給速度一定のまま、このゼオライトに重量比で 0.5 の SrCO<sub>3</sub>を混合した Sr 混合 Ca 含有アルミノボロシリケートを反応させたところ、146 時間後にメタノールが検出された。触媒寿命が 3 倍以上長くなった。

(c) アルカリ土類金属修飾 ZSM-11 の 600°Cでの寿命試験<sup>47)</sup>

Ca、Sr 含有 ZSM-11 ゼオライトを合成してそれに炭酸塩を混合したときの寿命延長の確認試験を行った。結果を表 8 にまとめたが、混合は寿命の延長をもたらしている。なお、Ca 含有 ZSM-11 と Sr 含有 ZSM-11 は 600°Cでは目標選択率を越えている。

表 8. アルカリ土類金属修飾 ZSM-11 の混合の効果。600°Cでの寿命試験。

触媒	未反応メタノール検出までの時間
Ca 含有 ZSM-11	12 h
Ca 混合 Ca 含有 ZSM-11	50 h
Sr 混合 Ca 含有 ZSM-11	17 h
Sr 含有 ZSM-11	10 h
Ca 混合 Sr 含有 ZSM-11	43 h

### 3. 長期寿命試験

#### 3. 1. メタノールを原料とする長期寿命試験

メタノールを原料とする長期寿命試験を行った。その結果を表 9 にまとめた。

(d) Ca 混合 Ca 含有 ZSM-5 の寿命試験 (550–600°C、1000 h)<sup>1)</sup>

Ca 混合 Ca 含有 ZSM-5 ゼオライトを使って、反応温度 550°Cから少しずつ昇温して、メタノール転化反応を行った。目標の (エチレン+プロピレン) 選択率 60%以上と空時収率 290g/(l・h)以上を保持できるように、2 回の燃焼再生を行って、1000h の運転が出来た。

表 9. メタノールを原料とする長期寿命試験

触媒	温度 (°C)	寿命 (h)	(C <sub>2</sub> =+C <sub>3</sub> =) 選択率 (C%)	STY g/(l・h)
(d) Ca 混合 Ca 含有 ZSM-5	550-600	1000	>60 2回再生	290 以上
(e) Sr 混合 Sr 含有 ZSM-5	550	2000	>50 3回再生	
(f) Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 混合微結晶 ZSM-5	550-600	900	>60 再生	290 以上
(g) アルコール法ゼオライト	295-320	>2100	>55 11回再生	

(e) Sr 混合 Sr 含有 ZSM-5 の寿命試験 (550°C、2000 h)<sup>1)</sup>

ここでは、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が 100 の高 Al 量の ZSM-5 を使用した。Sr 混合 Sr 含有 ZSM-5 ゼオライトを使って、550°Cでメタノール転化反応を行ったところ、1 回目の燃焼再生

は 220 時間後であったが、2 回目以降は 540 時間～640 時間へと再生までの時間が延長されて、3 回の再生で 2000 時間の反応ができた。(C<sub>2</sub>=+C<sub>3</sub>=) 収率は最大 85%で、2000 時間の反応を通じて 80%以上が保持できた。しかし、(エチレン+プロピレン) 収率は最高で 60%程度であり、目標の 60%に達しない。化学平衡に達していれば、エチレン収率は 20%以上となるはずであるが、10%以下であった。プロピレン、ブテン、ペンテンのクラッキングなどによるエチレン生成反応の速度が遅いために平衡にたっていないと思われる。

寿命試験後の残存四配位 Al 量を表 10 にまとめた。2000 時間の反応後にゼオライト中に残存する四配位 Al 量は触媒層上部で 44%、触媒層下部で 56%であった。約半分の Al 量に減少したが、今回使用した ZSM-5 の SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が 100 であるので、まだ、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比 200 に相当する Al 量残っていることになる。

表 10. Sr 混合 Sr 含有 ZSM-5 の 550°C の寿命試験での脱 Al 速度

ゼオライト ZSM-5	試験時間 (h)	残存四配位 Al 量 (%)		A <sub>0</sub> · k <sub>2</sub> (d <sup>-1</sup> )	四配位 Al 量 半減期
		触媒層上部	触媒層下部		
Sr 混合 Sr 含有	2000	44	56	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	83d = 2000 h

(f) ニリン酸カルシウム修飾微結晶 ZSM-5 ゼオライトの寿命試験<sup>1)</sup>

8 日間かけて合成した SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比 350 の微結晶 ZSM-5 をニリン酸カルシウムで修飾した触媒を用いて、550°C から 600°C の間で燃焼再生を繰り返しながら、900h のメタノール転化反応を行った。この間は、目標である (エチレン+プロピレン) 選択率 60%以上、空時収率 (STY) 290 g/(l·h) 以上を確保できた。

(g) アルコール法ゼオライトの低温 295-320°C での寿命試験<sup>20)</sup>

(エチレン+プロピレン) 選択率は目標値ぎりぎりであるが低温運転であるので、燃焼再生後の活性劣化が認められない良さがある。しかし、ベンチ試験装置の運転が難しく、生成物の分布を制御できないのでベンチ用触媒からは外した。

### 3. 2. ジメチルエーテルを原料とする長期寿命試験

原料をメタノールからジメチルエーテルに変えると、発生する水蒸気量が半分になり、発熱量も減少するので脱アルミニウム速度を低下できる可能性がある。試験結果を表 11 にまとめた。

表 11. ジメチルエーテル原料の長期寿命試験

触媒	温度 (°C)	寿命 (h)	(C <sub>2</sub> =+C <sub>3</sub> =)		STY g/(l·h)
			選択率 (C%)	回数	
(h) Sr 混合 Ca 含有アルミノ ボロシリケート	550-580	2600	>60	12 回再生	290
	継続後 580-600	4000 まで	>50	13 回再生	>240
(i) Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 混合微結晶 ZSM-5	550	3000	>50	14 回再生	

(h) Sr 混合 Ca 含有アルミノボロシリケートの寿命試験(550~600°C、2600 h)<sup>46,48)</sup>

ZSM-5 合成中に Ca 原料とホウ素原料も加えて、Ca 含有アルミノボロシリケートを合成した。ホウ素を加えることにより 0.3 μm の小さな結晶のゼオライトになり、寿命もホウ素なしのゼオライトの3倍となった。この触媒を SrCO<sub>3</sub> と混合した触媒をもちいて、ジメチルエーテルの転化反応による寿命試験をおこなった。

(エチレン+プロピレン) 選択率 60%以上、空時収率 (STY) 290 g/(l·h)以上を保つように、反応温度を 550°C から少しずつ 580°C まで高くしながら、12 回の燃焼再生を行うことにより、2600 h の運転ができた。

その後、続けて 600°C まで昇温しながら、13 回燃焼再生して、1400 h の間、(エチレン+プロピレン) 選択率 50% と空時収率 240g/(l·h) を保持できた。通算の寿命は 4000 h となる。

(j) ニリン酸カルシウム修飾微結晶 ZSM-5 ゼオライトの寿命試験<sup>1),49-52)</sup>

ジメチルエーテル転化反応による 550°C の一定温度での寿命試験を行った。ジメチルエーテルが生成物中に見いだされたら燃焼再生する方法による。結果は 8 回の燃焼再生を行って、3000 h であった。再生までの時間は一回目は 600 時間であったが、その後は再生回数とともに短くなり、8 回目は 100h であった。(エチレン+プロピレン) 選択率 50% は保持できている。

#### 4. ベンチ試験

ベンチ試験では Ca 混合 Ca 含有 ZSM-5 を選び、(C<sub>2</sub>=+C<sub>3</sub>=) 収率と STY の確認を行った。ベンチ試験では触媒の強度を高くする必要があるが、そのことが触媒の性能を低下させて、マイクロリアクターで得られた性能がそのままは発揮されていない。

また、パイロットプラントの概念設計を行った。

#### 5. おわりに

オイルショックという国難に対処するための触媒の研究開発として、実用性を念頭に寿命試験を進めていたが、プロジェクトの途中で石油価格が下がり、国難が消えてしまった。大きく見れば、オイルショックに対する諸政策が成功したということで、お目出度い話ではあるがわれわれの研究の緊急性は失われた。このことは別にして、研究開始にあたっては、(エチレン+プロピレン) 選択率が高い、先行する研究の情報が幾つかあって、そういう環境の中でどうすれば研究になるのかという悩ましい状況であった。そこでとにかくまず、実際に実験して自分たちのデータを揃えようと探索研究を進めていたところ、高温用触媒を見出した。しかし、高温用触媒は実用できるのかという懸念があり、それに応える触媒寿命(延伸)の研究にはまってしまった。この文に記した最終段階での触媒寿命では値の高いエチレンとプロピレンになりそうで、寿命のさらなる延長が必要であり、それは可能だと思う。

他方、エチレンは高温でなくては製造できないのではないかという熱力学的な思い込みもある。そうであれば、どのような製造方法を採用しても我々と同じに高温による活性劣

化の問題から逃れられないのではないかと思う。高級オレフィンを高温で接触分解して、エチレン、プロピレンを製造する過程を省くことは不可能だと思う。この考えが正しければ我々の辿った研究方法がオレフィン製造の王道といえるのだが。

## 6. 参考文献

- 1) "Progress in C<sub>1</sub> Chemistry in Japan", (ed. by The Research Association for C<sub>1</sub> Chemistry, Japan), 331-381, (1989) Kodansha, Tokyo
- 2) Sano.T., Kiyozum,Y., Shigemitsu,S., Sekiyu Gakkaishi 35,(6),429(1992)
- 3) S.L.Meisel, J.P.McCallough, C.H.Lechtler, P.B.Weisz, Chemtech,6, 86(1976)
- 4) U. S. Patent 3,702,886
- 5) G.T.Kokotailo, S.L.Lawson, D. H. Olson, W. M. Meier,, Nature, 271, 512(1978)
- 6) Chang, C. D., Silvestri,A.J., J. Catal., 47, 249(1977)
- 7) Ono, Y., Mori, T., J. Chem.,, Soc., Faraday Trans. 1, 77, 2209 (1981)
- 8) Mole, T., J. Catal., 84, 423(1983)
- 9) Chang, C. D., Catal. Rev. Sci. Eng., 26, 323(1984)
- 10) Inui, T., Medhanavyn, D., Praserthdam, P., Fukuda, K., Yukawa, T., Sakamoto, A., Miyamoto, A., Appl. Catal., 18, 311(1985)
- 11) Yashima, T., Sakaguchi, Y., Nammba, S., "Proc. Intern. Cong. Catal. Tokyo, 1980, 739(1981) Kodannsha, Tokyo
- 12) Chang, C. D., Lang, W. H., Silvestri,A.J., U. S. Pat.,4,052,479(1977)
- 13) 特開昭 57-45343
- 14) U. S. Patent 4,062,905
- 15) 特開昭 57-176918; U. S. Patent 4,079,095
- 16) U. S. Patent 4,049,573
- 17) Kaeding, W.W., Butter, S.A., J. Catal.,61, 155(1980)
- 18) 特開昭 51-57688
- 19) McIntosh, R. J., Sedden, Appl. Catal., 6, 307(1983)
- 20) Chang, C. D., Chu, T-W. , Socha, R.F., J. Catal., 86, 289(1984)
- 21) 川村吉成、神徳泰彦、佐野庸治、高谷晴生、Chem. Express、**5**, 45(1990)
- 22) 川村吉成、河野伸一、橋本和生、神徳泰彦、佐野庸治、高谷晴生、日化、**1993**、62
- 23) 川村吉成、河野保男、神徳泰彦、佐野庸治、高谷晴生、日化、**1994**、1060
- 24) 川村吉成、河野伸一、神徳泰彦、橋本和生、山崎康義、島崎祐司、新重光、高谷晴生、第一回 C<sub>1</sub> 化学触媒討論会、触媒 **27**(1984)
- 25) 神徳泰彦、橋本和生、渡辺日出夫、山崎康義、川村吉成、河野伸一、島崎祐司、松崎(斎藤) 健二、新重光、高谷晴生、第一回 C<sub>1</sub> 化学触媒討論会、触媒. **23**(1984)
- 26) 川村吉成、河野伸一、山崎康義、神徳泰彦、高谷晴生、第二回 C<sub>1</sub> 化学触媒討論会、

触媒,67(1985)

- 27) 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、18(1987)
- 28) 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、25(1987)
- 29) Sano,T., Okado,H., Takaya,H., *Trends in Physical Chemistry*, **1**, 133(1991)
- 30) 岡戸秀夫、佐野庸治、松崎(斎藤)健二、川村吉成、橋本和生、渡辺日出夫、高谷晴生、日化、791(1987)
- 31) Okado,H., Shoji,H., Sano,T., Ikai,S., Hagiwara,H., and Takaya,H., *Appl. Catal.*, **41**, 121(1988)
- 32) 岡戸秀夫、庄司宏、川村吉成、塩見康、藤沢一喜、山崎康義、萩原弘之、高谷晴生、日化、962(1987)
- 33) 岡戸秀夫、庄司宏、岡部清美、安本義郎、高谷晴生、日化、120(1988)
- 34) Fujisawa,K., Sano,T., Suzuki,K., Okado,H., Kiyozumi,Y., Kohtoku,K., Shin,S., Hagiwara,H., and Takaya,H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **60**, 791(1987)
- 35) Sano,T., Suzuki,K., Okado,H., Fujisawa,K., Kawamura,K., Ikai,S., Hagiwara,H., and Takaya,H., *Stud. Surf.Sci.Catal.*, **34**, 613(1987)
- 36) Sano,T., Suzuki,K., Shoji,H., Murakami,T., Ikai, S., Shin, S., Hagiwara,H., Takaya,H., *Chem. Lett.*, **1987**, 1421
- 37) Suzuki,K., Sano,T., Shoji,H., Murakami,T., Ikai, S., Shin, S., Hagiwara,H., Takaya,H., *Chem. Lett.*, **1987**, 1507
- 38) Okado,H., Sano,T., Suzuki,K., Okabe,K., and Takaya,H., *Bull. Chem. Soc. Japan*. **61**, 3383(1988)
- 39) 岡戸秀夫、庄司宏、佐野庸治、鈴木邦夫、清住嘉道、川村吉成、萩原弘之、高谷晴生、日化、1654(1987)
- 40) 岡戸秀夫、庄司宏、鈴木邦夫、佐野庸治、川村光隆、萩原弘之、高谷晴生、日化誌、2255(1987)
- 41) Sano,T., Okado,H., Shoji,H., Ikai, Takaya,H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1555(1990)
- 42) Sano,T., Murakami,T., Suzuki,K., Ikai,S., Okado,H., Kawamura,K., Hagiwara, H., Takaya,H., *Appl. Catal.*, **33**, 209(1987)
- 43) 川村吉成、河野保男、岡戸秀夫、藤沢一喜、新重光、高谷晴生、第三回 C1 化学触媒討論会、触媒. 1(1986)
- 44) 川村吉成、中村信一、岡戸秀夫、庄司宏、佐野庸治、藤沢一喜、鈴木邦夫、高谷晴生、第四回 C1 化学触媒討論会、触媒. 5(1987)
- 45) 川村吉成、河野保男、佐野庸治、岡戸秀夫、高谷晴生、日化、**1990**, 636、
- 46) 川村吉成、野口和身、村上徹、佐野庸治、高谷晴生、日化、**1990**、824
- 47) 川村吉成、河野伸一、橋本和生、佐野庸治、高谷晴生、石油誌、**34**、(3)、273(1991)

- 48) 川村吉成、河野保男、松崎健二、佐野庸治、高谷晴生、石油誌、**34**、(1)、90(1991)
- 49) Suzuki,K., Kiyozumi,Y., Matsuzaki,K., Ikai,S., Shin,S., *Appl. Catal.*, **35**, 401(1987)
- 50) Suzuki,K., Kiyozumi,Y., Matsuzaki,K., Ikai,S., Shin,S., *Appl. Catal.*, **42**, 35(1988)
- 51) Suzuki,K., Kiyozumi,Y., Matsuzaki,K., Ikai,S., Shin,S., *Appl. Catal.*, **39**, 315(1988)
- 52) Ikai,S., Okamoto,M., Nishioka,H., Miyamoto,T., Matsuzaki,K., Suzuki,K., Kiyozumi,Y., Sano,T., Shin,S., *Appl. Catal.*, **49**, 143(1989)

7. 著者略歴

昭和38年東京工業大学理工学部化学卒業  
昭和38年工業技術院東京工業試験所に入所  
昭和55年化学技術研究所工業触媒部課長  
昭和60年工業触媒部長

受理日：2016年4月6日