

合成ガスおよびメタノールからの低級オレフィンの合成

(研究課題番号) 56850199

昭和57年度科学研究費補助金(試験研究2)研究成果報告書

昭和58年3月

研究代表者 菊地英一

(早稲田大学 理工学部)

DLC
Gos

研究組織

研究代表者：菊地英一（早稲田大学 理工学部 教授）

研究分担者：なし

研究経費

昭和56年度	4,200千円
昭和57年度	2,500千円
計	6,700千円

研究発表

(1) 学会誌等

菊地英一、浜名良三、畑中重人、森田義郎

「メタノールからの低分子量オレフィン合成用ゼオライト触媒の調製」

石油学会誌 24、5（1981）

菊地英一、畑中重人、浜名良三、森田義郎

「ZSM-5型ゼオライト触媒の酸特性とメタノール転化反応活性」

石油学会誌 25、2（1982）

菊地英一、浜名良三、中野雅雄、竹原正治、森田義郎

「粘土層間化合物触媒によるメタノール転化反応（第1報）モンモリロナイト層間化合物の活性と選択性」

石油学会誌 26、2（1983）掲載予定

(2) 口頭発表

菊地英一、浜名良三、中野雅雄、竹原正治、森田義郎

「粘土層間化合物触媒によるメタノール転化反応（第1報）」

日本化学会第45春季年会 1982年4月1日

菊地英一、中野雅雄、竹原正治、森田義郎

「粘土層間化合物触媒によるメタノール転化反応（第2報）層間距離
および酸性質による生成物の制御」

日本化学会第46秋季年会 1982年10月5日

菊地英一、中野雅雄、深田 功、森田義郎

「粘土層間化合物触媒によるメタノール転化反応（第3報）活性劣化
の原因と金属担持の効果」

日本化学会第47春季年会 1982年4月1日発表予定

研究成果

重質炭素資源の有効利用法としてC₁化学が注目されている。その一つにメタノールからの炭化水素合成がある。モービル社の発表したZSM-5ゼオライトは、メタノールからの高オクタン価ガソリンを合成することで注目を集めている。現在の石油化学の主原料である低級オレフィンもメタノールから選択的に合成する研究もいくつか発表されているが、ガソリン製造よりも厳しい反応条件が要求され触媒の活性劣化が著しい等の問題が解決していない。

本研究では、メタノールからの炭化水素合成に対して活性を有する触媒の探索を目的として、ゼオライトと同じように細孔構造を有する粘土層間化合物を選び、その触媒特性を検討した。その結果アルミニウム-モンモリロナイトおよびジルコニウム-モンモリロナイト層間化合物が、メタノールからの炭化水素合成に活性を有し、しかも低級オレフィンへの選択率が高いことを見出した。また、粘土層間に金属種を挿入する際の調製条件および焼成温度により層間距離および酸性

質が変化することを見出し、その生成物に及ぼす影響について検討した。さらに、活性劣化の原因が炭素質物質の析出による層間の閉塞であることを明らかにし、金属を担持し水素雰囲気下で反応を行うことにより活性劣化の抑制を試みた。

1. 粘土層間化合物触媒の調製

本合成では、粘土として山形県左沢産の天然品を精製した市販品モンモリロナイトを用いた。

(1) Al-モンモリロナイト層間化合物 (Al-M)

1) イオン交換法 (Al-M-1)

アルミニウムクロロヒドロキシド錯体溶液 100 ml にモンモリロナイト 15 g を加えてスラリー状にする。これを 65~70 °C で 1 時間攪拌しつづけ、ろ過し、熱脱イオン水で錯体の過剰分を Cl⁻ の存在が確認されなくなるまで十分に洗浄する。一昼夜乾燥した後、400 °C で 4 時間空気焼成し触媒とする。層間距離は 8.5 Å、比表面積は 350 m²/g となる。

2) 滴定法 (Al-M-2)

塩化アルミニウム水溶液 1 l にモンモリロナイト 24 g を加え攪拌しつづつ、1 N 水酸化ナトリウム溶液を徐々に滴下する。1 時間攪拌した後、ろ過、洗浄、乾燥し、400 °C で 4 時間空気焼成して触媒とした。水酸化ナトリウム溶液の滴下量を変化し OH/Al を 2.0、2.5 としたとき、層間距離は 4.3、5.4 Å と変化し、比表面積は 100、160 m²/g と変化した。

(2) Zr-モンモリロナイト層間化合物 (Zr-M)

オキシ塩化ジルコニウム水溶液 1 l にモンモリロナイト 6 g を加えスラリー状にする。これを 65~70 °C で 1 時間攪拌しつづけ、ろ過し、熱脱イオン水で錯体の過剰分を Cl⁻ の存在が確認されなくなるまで十分に洗浄する。一昼夜乾燥した後 400 °C で 4 時間空気焼成し触媒とする。層間距離は 7.1 Å、比表面積は 300 m²/g となる。

(3) Si-モンモリロナイト層間化合物

Si(acac)₃(HCl₂) 結晶をアセトンに溶解し、モンモリロナイトを加え放置する。ろ過した後生成物を水中に分散させ加水分解を行なう。その後ろ過、洗浄、乾燥し、150 °C で 2 時間、400 °C で 4 時間空気焼成を行ない触媒とした。

(4) 他の金属種—モンモリロナイト層間化合物

他の金属種は滴定法を用いてモンモリロナイト層間に挿入させ、戸過、洗浄、乾燥した後、400℃で4時間空気焼成して触媒とした。

2. メタノール転化反応における触媒活性と選択性

粘土層間化合物を触媒として用い、通常の固定床流通系反応器にてメタノール転化反応を検討した。比較のためプロトン型のモルデナイトおよびY型ゼオライト触媒も用いた。反応条件は、温度350℃、常圧、メタノール/窒素=1/4 mol/mol、W/F=2540 g-cat. min/mol である。

その結果、粘土層間化合物の形成が認められたものは、Al、Zr、Si、Cr、Bi、Ti、Zn、Cuであった。また、層間金属種がAl、Zr、Si、Cr、Bi、Tiの場合には炭化水素が生成した。Cu、Znでは主にメタノールの分解が進行した。触媒活性を検討した結果、400℃焼成で安定な層構造が保持されるAl、Zrがメタノールからの炭化水素合成に最も有効な金属種であることがわかった。Al-MおよびZr-M両触媒とも、生成する炭化水素の分布は比較的低級オレフィンに富んでいた。両触媒を比較すると、Al-Mの方が高活性であり、Al-M-1触媒ではメタノールの炭化水素への転化率約67%、低級オレフィン選択率約50%であった。芳香族炭化水素の生成については層間距離の狭いZr-Mの方が抑えられており、C₅以上の脂肪族炭化水素の生成は逆にAl-Mの方が少なかった。生成物の有効分子径から考えて、層間距離の広い方が芳香族炭化水素の生成は容易であると推察できる。

また、前もってピリジンで被毒したAl-M-1触媒をメタノール転化反応に用いても炭化水素は生成せず、わずかのジメチルエーテルが生成した。このことから、メタノールからの炭化水素合成の活性点は層間内に存在する酸点であると考えられる。モルデナイト触媒では活性劣化が著しく、反応開始30分後には炭化水素生成はほとんどなくなった。Y型ゼオライト触媒では、Al-M触媒に比べC₂~C₄パラフィンの割合が大きかった。また活性劣化速度を比較すると、モルデナイト>Y型ゼオライト>Al-M>ZSM-5の順であることが明らかとなった。

3. 層間距離および酸性質による生成物の制御

触媒の層間距離および酸性質がメタノール転化反応の生成物に及ぼす影響に

ついて検討した。

層間距離は、イオン交換法により調整した Zr-M および Al-M-1 触媒ではそれぞれ 7.1、8.5 Å であった。しかし調製法を変化させ、滴定法により調製した Al-M-2 触媒では OH/Al 比が 2.0、2.5 のときそれぞれ 4.3、5.4 Å となった。また Al-M-1 触媒において焼成温度を 550、650 °C と高くすると、それぞれ 7.9、7.1 Å と収縮した。なお、触媒の比表面積は層間距離に比例した。酸性質は、パルス法によるピリジンの不可逆吸着量から求めた。その結果、触媒面積当りの吸着量すなわち酸点密度は、Al-M-1 (400 °C 焼成)、Al-M-2、Zr-M と 400 °C で焼成した触媒では約 $0.42 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ とほぼ一定であるのに対し、Al-M-1 触媒において焼成温度を高くすると酸点密度は減少した。またピリジンの吸着温度を変化させて得た酸強度分布は、Al-M-1 (400 °C 焼成) および Al-M-2 触媒では同様であったが、Zr-M 触媒では Al-M-1 (400 °C 焼成) に比べ強酸点が少なく弱酸点が多いことが明らかとなった。

これらの触媒を反応に用いた結果、350 °C でのピリジンの不可逆吸着量とメタノールの炭化水素への転化率の間には良い相関関係が得られた。すなわち、350 °C でピリジンを不可逆吸着できるような酸点がメタノールからの炭化水素合成に寄与していることが明らかとなった。また Al-M-1 (400 °C 焼成) および Al-M-2 触媒の炭化水素分布を転化率 50 % で比較すると、層間距離が小さい触媒ほど低級オレフィンの選択率は上昇し、炭素数 10 以上の芳香族炭化水素が著しく減少した。このことは生成物の有効分子径から考えて、芳香族炭化水素の生成およびそのアルキル化反応が触媒の層間により抑制されていることを示唆している。しかし、層間距離 4.3 Å の触媒でも C₁₁、C₁₂ 等の分子径の大きい芳香族炭化水素が生成した。この理由として、表面酸点でのアルキル化による生成または架橋した柱と柱の距離が均一でなく層間距離よりも大きいと考えられ、層間内でもこれは生成できると考えられる。一方、焼成温度 550、650 °C の Al-M-1 触媒および Zr-M 触媒では、Al-M-1 触媒に比べ芳香族炭化水素の割合が小さくなった。この理由としては、Al-M-1 触媒では焼成温度を高くすると酸点密度が減少すること、また Zr-M 触媒は、Al-M-1 (400 °C 焼成) に比べ強酸点が少なく弱酸点が多いことが考えられ

る。すなわち、メタノール転化反応における芳香族炭化水素の生成には強酸点が密に存在していることが必要であると推測される。このように、生成物分布は層間距離だけではなく酸性質にも依存することが明らかとなった。

4. 活性劣化の原因およびその抑制

粘土層間化合物触媒の問題点として経過時間に伴う活性劣化があげられる。そこで、この活性劣化の原因について検討し、その抑制を試みた。

A θ -M-1 (400℃焼成) およびZr-M触媒を反応に用いた結果、両触媒とも経過時間に伴い活性は低下し、C₂~C₄ オレフィンの割合も著しく低下した。活性の低下に比例して触媒の比表面積が減少し、劣化後の触媒は黒色で空気焼成することにより多量の二酸化炭素が生成した。またA θ -M触媒において層間距離の小さいものほど活性劣化速度が大きくなった。これらのことから、活性劣化の原因は炭素質物質すなわちコークの析出による層間の閉塞であると考えられる。なお、活性劣化後の触媒を400℃で19時間空気焼成した結果、Zr-M触媒では活性は完全に回復したがA θ -M触媒では完全には回復しなかった。この理由としては、水素移行反応に活性な強酸点の多いA θ -M触媒上に析出したコークは、Zr-M触媒上に析出したコークと比較して炭素リッチとなっているため、400℃の空気焼成では完全に除去できないためであると考えられる。

一般に水蒸気の存在はコークの析出を抑制することが知られている。本研究においても水蒸気の添加を検討したが、活性劣化を抑制することはできず、むしろ活性劣化速度は大きくなった。

次に、金属を担持し水素流通のもとで反応を行なうことにより活性劣化の抑制を試みた。触媒はA θ -M-1 (400℃焼成) にPd(NH₃)₄Cl₂·H₂O およびPt(NH₃)₄Cl₂·H₂O を用いてイオン交換法により金属を担持し、濾過、洗浄の後400℃で4時間空気焼成したものを、さらに反応前に水素中で1時間水素還元した。反応条件は、温度350℃、常圧、メタノール/水素=1/4 mol/mol、W/F=2540 g-cat·min/mol である。その結果、パラジウムおよび白金を0.01 wt% 担持した触媒では、金属無担持触媒に比べ芳香族炭化水素の生成が抑えられ活性劣化が抑制された。特にパラジウムを担持した場合には、初期のメタノールの炭化水素への転化率を67~69%と一定

にして、反応開始14時間後の転化率が約32%と金属無担持触媒の場合の約14%と比較して活性劣化速度は1/2以下となった。またこのときのC₂~C₄オレフィンの選択率も白金担持の場合の約10%に比較し約40%と高い値を示した。パラジウムの担持量を0.01~0.05 wt%の範囲で増加すると、活性およびその劣化速度には変化はみられないが、C₂~C₄オレフィンの選択率は減少した。このように金属を担持することにより活性劣化が抑制された理由は金属活性点での生成オレフィンの水素化の他に、担体としてのAl-M上にスピルオーバーした水素により吸着種の水素化が起こりコークの析出が抑えられたためである。実際にパラジウムおよび白金を0.01 wt%担持した触媒の350℃での水素吸着量を測定したところ、金属サイトへの吸着量に比べ多量の水素が吸着し、水素のスピルオーバー能が確認された。また、パラジウム担持触媒の方が白金担持触媒よりも吸着速度が大きいことから、パラジウム担持触媒の方がスピルオーバー能が高いことが確認された。

パラジウムはメタノール合成触媒でもある。Al-M触媒にパラジウムを担持した触媒では活性劣化が抑制され、同時にC₂~C₄オレフィンの選択率も比較的高い。この触媒を用いて合成ガスからメタノールを経由し一段で炭化水素を合成する可能性が示された。