

メタノール合成触媒とゼオライト触媒との複合触媒による合成ガスからの低級オレフィンの直接合成

佐野 庸治¹⁾*, 岡部 清美¹⁾, 庄司 宏²⁾, 斉藤 健二²⁾
 岡戸 秀夫²⁾, 安本 義郎¹⁾, 萩原 弘之¹⁾, 高谷 晴生¹⁾

¹⁾ 化学技術研究所工業触媒部, 305 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1

²⁾ 丸善石油化学(株), 104 東京都中央区八丁堀 2

(昭和 60 年 8 月 12 日受理)

メタノール合成触媒と各種 ZSM-5 型ゼオライト触媒とを機械的に混合した複合触媒による合成ガスからの低級オレフィン合成について検討した。その結果, アルカリ土類金属で修飾しオレフィン水素化能を抑制した H-ZSM-5 型触媒を用いることにより, ($C_2 + C_3$) 選択率が増加することがわかった。また, イソ合成触媒とこれらのアルカリ土類金属修飾 H-ZSM-5 型触媒との複合触媒においても, 比較的高い ($C_2 + C_3$) 選択率が得られることがわかった。

1. 緒 言

メタノール合成触媒とゼオライト触媒とを機械的に混合した複合触媒を用いる合成ガスからの炭化水素合成に関する研究は広く行われている。^{1)~6)} これらの研究は芳香族と低級パラフィン合成に関するものが主であり, 低級オレフィン合成に関する報告はほとんどない。これは, 生成したオレフィンがメタノール合成触媒により水素化されるため, 低級オレフィン合成は困難と考えられてきたからと思われる。

著者らは, 1 段目の反応管に Zn-Cr 系メタノール合成触媒, 2 段目の反応管に各種 ZSM-5 型触媒を充てんした 2 段反応装置を用いて, 合成ガスのオレフィンへの転化反応を行った。その結果, H-ZSM-5 触媒を用いた場合, 生成物はほとんどパラフィンであり, H-ZSM-5 触媒がオレフィン水素化能を有していることを見出した。⁷⁾ また, アルカリ土類金属で修飾した H-ZSM-5 型触媒を用いた場合, オレフィン水素化能が抑制されオレフィン選択率が増加することを見出した。^{8), 9)} このことは, 上記の機械的に混合した複合触媒系においても, 水素化能を抑制したゼオライト触媒を用いて, さらに反応条件を選べば低級オレフィンを合成することは可能であることを示していると思われる。

このような観点から, 本報告では複合触媒による合成ガスからの低級オレフィンの 1 段合成について検討した。

2. 実 験

2.1 触媒の調製

アルカリ土類金属修飾 H-ZSM-5 型触媒: 通常の ZSM-5 触媒が得られるように成分組成の調整された水性ゲル混合物に各種アルカリ土類金属の酢酸塩を添加し, 150~160°C で 15~20 時間水熱合成し, ろ過後沈殿部を水洗し 120°C で乾燥した。さらに, 空気中 500°C で焼成し, 0.6 NHCl でイオン交

* 連絡先

換した。

Zn-Cr 系メタノール合成触媒: 所定量の ZnO と CrO₃ を湿式混練し, 80°C で乾燥することにより調製した。

触媒組成は, 蛍光 X 線法により分析した。

2.2 合成ガス転化反応

反応は, メタノール合成触媒とゼオライト触媒とを機械的に混合したものを触媒として用い, 通常の高圧固定床流通式反応装置で, H₂/CO/Ar=60:30:10, 空間速度 (SV) 1,000 h⁻¹, 温度 300~450°C, 圧力 5~40 kg/cm² の条件で行った。生成物の分析は, ガスクロマトグラフ (Yanaco AG-1000 TFH) を反応管に直結し, Ar を内部標準として行った。なお, 以下に示す転化率および選択率は炭素基準であり, 選択率は CO 転化率のうち CO₂ への転化 (CO₂ 収率) を除いたものを 100 として算出した。

3. 結果および考察

Zn-Cr 系メタノール合成触媒と各種アルカリ土類金属修飾 H-ZSM-5 型触媒との複合触媒による合成ガス転化反応の結果を Table 1 に示す。アルカリ土類金属で修飾した H-ZSM-5 型触媒を用いた場合, (エチレン+プロピレン) ($C_2 + C_3$) 選択率は増加し, その効果は Mg < Ca < Sr < Ba の順に増大した。また, 同時に (エチレン+エタン+プロピレン+プロパン) ($C_2 - C_3$) 成分中のオレフィン率 ($C_2 + C_3$)/($C_2 - C_3$) も Table 1 中に示したように同一の順であった。この序列は低級オレフィン水素化活性の序列の逆であり,^{8), 9)} オレフィン水素化能の小さいゼオライト触媒ほど ($C_2 + C_3$) 選択率が増加していることがわかる。なお, アルカリ土類金属修飾によりメタン選択率も増加した。

ところで, CO 転化率および CO の炭化水素への有効転化率 E. Conv. (=CO 転化率-CO₂ 収率) もアルカリ土類金属修飾により減少しており, ($C_2 + C_3$) 選択率の増加は ZSM-5 型触媒のメタノール転化活性の低下すなわち転化率が減少し

Table 1 Results of Hydrocarbon Formation Reaction from Synthesis Gas on Zn-Cr/Zeolite Catalysts^{a)}

	Catalyst			CO Conv. (%)	E. Conv. (%)	Product Selectivity (C-%)					$\frac{(C_2-C_3)}{(C_2+C_3)}$ (mole ratio)
	Zeolite (A) Si/Al	M/Al	Zn-Cr(B) Zn/Cr (atomic ratio)			A/B (ml/ml)	C ₁	(C ₂ +C ₃) ^{b)}	(C ₄ -C ₆) ^{d)}	BTX	
1	H-ZSM-5	119	2	5/15	19.2	10.4	21.9	46.0	6.0	20.1	0.47
2	Mg-H-ZSM-5	90	2	5/15	18.2	9.7	22.5	47.6	3.4	19.9	0.51
3	Ca-H-ZSM-5	117	2	5/15	7.6	4.0	44.8	24.1	0	22.7	0.65
4	Sr-H-ZSM-5	93	2	5/15	5.9	3.1	39.4	13.4	0	32.6	0.77
5	Ba-H-ZSM	90	2	5/15	3.7	2.0	38.4	10.6	0	38.1	0.91

a) Reaction conditions : $P=10$ kg/cm², $T=400^\circ\text{C}$, $SV=1,000$ h⁻¹, $H_2/CO=2$

b) E. Conv. = CO Conv. - CO₂ Yield

c) (C₂H₄ + C₃H₆)

d) (C₂H₄ + C₂H₆ + C₃H₆ + C₃H₈)

e) (C₄H₆ + C₄H₈ + C₅H₁₀ + C₆H₁₂)

Table 2 Results of Hydrocarbon Formation Reaction from Synthesis Gas on Zn-Cr/Ca-H-ZSM-5 Catalysts^{a)}

	Catalyst			Reaction Conditions		CO Conv. (%)	E. Conv. (%)	Product Selectivity (C-%)				
	Ca-H-ZSM-5(A) Si/Al	Zn-Cr(B) Zn/Cr (atomic ratio)	A/B (ml/ml)	P (kg/cm ²)	T (°C)			C ₁	(C ₂ +C ₃) ^{b)}	(C ₄ -C ₆)	BTX	C ₆ ⁺
1	117	1.63	2	10/10	300	4.8	2.6	14.9	14.9	25.2	0	59.9
2	117	1.63	2	10/10	400	7.9	4.3	27.2	35.4	24.9	0	35.9
3	117	1.63	2	10/10	440	6.5	3.6	15.2	19.7	23.9	0	14.2
4	117	1.63	2	15/5	400	12.2	6.7	2.8	17.7	29.6	3.2	25.1
5	117	1.63	2	5/15	400	7.6	4.0	8.4	29.6	44.8	0	22.7
6	117	1.63	0.6	5/15	400	7.3	4.1	0	28.6	33.8	0	40.0
7	117	1.63	3	5/15	400	9.6	5.1	15.2	18.3	40.2	0	24.6
8 ^{b)}	117	1.63	2	5/15	400	6.0	3.1	4.7	27.6	35.6	1.2	36.0

a) Reaction conditions : $SV=1,000$ h⁻¹, $H_2/CO=2$

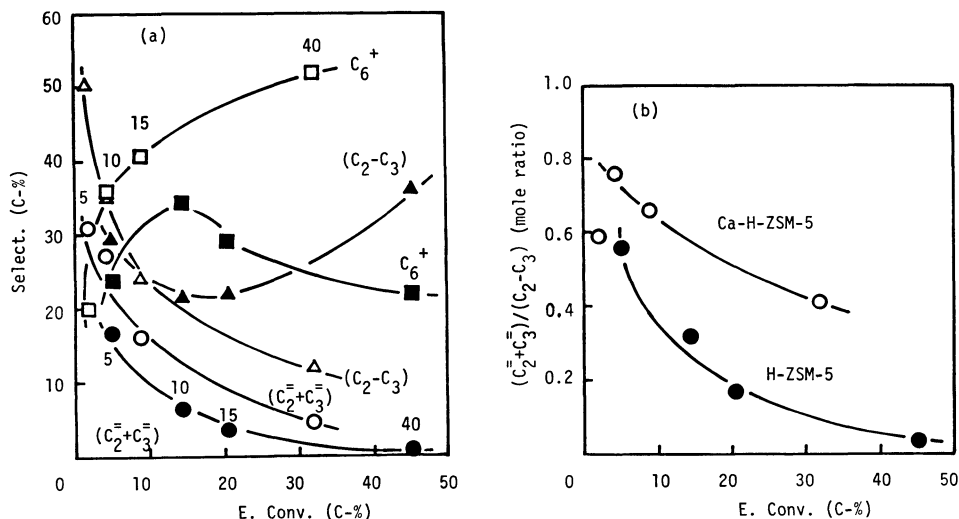
b) $H_2/CO=1$

たためとも考えられる。そこで、H-ZSM-5 触媒または Ca 修飾 H-ZSM-5 型触媒 (Ca-H-ZSM-5) と Zn-Cr 系触媒とを組み合わせた複合触媒を用いて、転化率を変えたときの選択率への影響を調べた。実験は原料ガスの組成を変えずに反応圧を変えて行った。そのときの有効転化率と各成分の選択率の関係を Fig.1-(a) に示す。両触媒系でかなり異なる傾向を示した。H-ZSM-5 触媒を用いた複合触媒では、反応圧の増加すなわち有効転化率の増加に伴い $(C_2^-+C_3^-)$ 選択率は単調に減少した。 (C_2-C_3) 選択率ははじめ反応圧の増加に伴い減少するが反応圧 10 kg/cm² 以上では増加する傾向を示した。また、炭素数の大きい炭化水素 (C_6^+) の選択率は、 (C_2-C_3) 選択率と逆の傾向を示した。一方、Ca-H-ZSM-5 触媒を用いた複合触媒では、 $(C_2^-+C_3^-)$ 選択率は有効転化率の増加に伴い減少するものの、H-ZSM-5 触媒の場合の同一転化率の値より約 5% 高かった。また、 (C_2-C_3) および C_6^+ 選択率も H-ZSM-5 触媒の場合と異なり、それぞれ単調に減少および増加した。Fig. 1-(b) には (C_2-C_3) 成分中のオレフィン率を示すが、Ca-H-ZSM-5 触媒を用いた複合触媒で大きな値になっている。以上の結果から、アルカリ土類金属修飾 H-ZSM-5 型触媒を用いることにより $(C_2^-+C_3^-)$ 選択率が向上することが明らかになった。

転化率 (反応圧) を変えて行ったこれらの結果は、生成したオレフィンが Zn-Cr 系触媒だけでなくゼオライト触媒上でも水素化されていることを示している。H-ZSM-5 触媒を用いた複合触媒と Ca-H-ZSM-5 触媒を用いた複合触媒との生成物の選択率の違いが、ゼオライト触媒のオレフィン重合能 (アルキル化による高分子量化も含む) と水素化能の差によっていることは明白である。H-ZSM-5 触媒の場合、反応圧 10 kg/cm² 以下では水素化能が重合能より相対的に小さいため、反応圧の増加に伴い生成したエチレン、プロピレンは重合しやすくな

り、その結果 (C_2-C_3) 選択率は減少し、 C_6^+ 選択率は増加した。反応圧 10 kg/cm² 以上では逆に水素化能が重合能より大きくなるため、エチレン、プロピレンは水素化されやすくなり、 (C_2-C_3) 選択率は増加し、 C_6^+ 選択率は減少した。一方、Ca-H-ZSM-5 触媒の場合、本実験の反応圧の範囲内では重合能が水素化能より相対的に大きいため、反応圧の増加に伴い、単調に $(C_2^-+C_3^-)$ および (C_2-C_3) 選択率は減少し、 C_6^+ 選択率は増加した。

これらの結果を踏まえ、Zn-Cr/Ca-H-ZSM-5 複合触媒を用いて低級オレフィン 1 段合成の反応条件を検討した。反応温度、Zn-Cr 系触媒と Ca-H-ZSM-5 触媒の割合、Zn/Cr 比および H_2/CO 比について調べた。得られた結果を Table 2 に示す。合成ガスからの直接合成 (Fischer-Tropsch 合成) と比較してメタン生成が極めて抑制されている。反応温度を 300~450°C の範囲で高くすると、 (C_2-C_3) およびメタン選択率は増加し、 C_6^+ 選択率は著しく減少した。 $(C_2^-+C_3^-)$ 選択率は、400°C 付近で最大値を示した。これは、オレフィンの触媒からの脱離が有利なように反応温度を上げると、水素化およびメタン生成能も高まり、結果としてオレフィン選択率が低下したことを示す。また、440°C で CO 転化率および有効転化率の低下がみられた。複合触媒中の Ca-H-ZSM-5 触媒の割合を多くすると、CO 転化率および有効転化率は増加し、 $(C_2^-+C_3^-)$ 、 (C_2-C_3) およびメタン選択率は減少した。両転化率の増加は、Ca-H-ZSM-5 触媒の割合が多くなり、Zn-Cr 系触媒上で生成したメタノールの転化速度が増加しメタノール合成の平衡による抑制が緩和されたためである。また $(C_2^-+C_3^-)$ 選択率の減少は (C_2-C_3) 選択率も減少していることから、これらのオレフィンの重合のためと考えられる。メタノール合成触媒の Zn/Cr 比および原料ガスの H_2/CO 比を小さくすると $(C_2^-+C_3^-)$ および C_6^+ 選択率は増加し、メタン選択率は減少し



Reaction conditions: $T=400^\circ\text{C}$, $SV=1,000\text{ h}^{-1}$, $H_2/CO=2$, Zn-Cr/Zeolite=10 ml/10 ml, Zn/Cr=2

○△□: Ca-H-ZSM-5 (Si/Al=117, Ca/Al=1.63)

●▲■: H-ZSM-5 (Si/Al=119)

Arabic number in Fig. denotes the reaction pressure (kg/cm²)

Fig. 1 Effect of Conversion on Product Distribution over Zn-Cr/Zeolite Catalysts^{a)}

Table 3 Results of Hydrocarbon Formation Reaction from Synthesis Gas on Isosynthesis Catalyst/Zeolite Catalysts^{a)}

	Catalyst (5ml/5ml)	CO Conv. (%)	E. Conv. (%)	Product Selectivity (C-%)					
				C ₁	(C ₂ +C ₃)	(C ₂ -C ₃)	(C ₄ -C ₅)	BTX	C ₆ ⁺
1	CeO ₂	10.3	5.9	29.8	3.5	12.0	28.8	0	29.4
2	ZrO ₂	16.0	9.3	8.2	12.5	18.2	32.3	0	41.3
3	ZrO ₂ /H-ZSM-5 ^{b)}	21.6	13.1	13.9	2.9	36.5	22.9	4.6	22.1
4	ZrO ₂ /Ca-H-ZSM-5 ^{c)}	21.3	12.8	12.9	7.3	27.1	29.5	2.8	27.7
5	ThO ₂ /Ca-H-ZSM-5 ^{c)}	9.4	5.5	10.3	11.2	32.0	26.3	4.4	27.0
6	CeO ₂ /Ca-H-ZSM-5 ^{c)}	11.6	6.6	22.0	10.8	29.0	30.5	3.2	15.3
7	ZrO ₂ /Ba-H-ZSM-5 ^{d)}	19.1	11.6	13.9	11.0	25.5	26.2	2.0	32.4
8	ZrO ₂ /Ba·Ca-H-ZSM-5 ^{e)}	19.3	11.2	5.2	23.2	31.4	23.8	2.3	37.3

a) Reaction conditions : $P=40$ kg/cm², $SV=2,000$ h⁻¹, $T=480$ °C

d) Si/Al=90, Ba/Al=1.35

b) Si/Al=119

e) Si/Al=90, Ca/Al=1.22, Ba/Al=8.77

c) Si/Al=117, Ca/Al=1.63

た。これは水素化活性の高い Zn 成分の減少および CO 分圧の増加のため Zn-Cr 系触媒の水素化能が抑制されたためと考えられる。

このように、水素化能を抑制したゼオライト触媒を用い、反応条件を選べば複合触媒においても低級オレフィンを合成することは可能であることがわかった。しかし、ゼオライト触媒の水素化能を抑制するとメタノール転化活性も同時に減少してしまうため、転化率の減少およびメタン生成の増大を伴った。

以上のことは、ゼオライト触媒のメタノール転化が完全に起こるより高温でメタノール合成能のあるメタノール合成触媒を用いればよいことを示している。このような観点から、反応途中でアルコールが生成していると考えられているイソ合成触媒を用いた複合触媒による低級オレフィンの1段合成を若干検討した (Table 3)。イソ合成触媒として CeO₂, ThO₂ および ZrO₂ を用いた。これらの複合触媒系においても、アルカリ土類金属で修飾しオレフィン水素化能を抑制した H-ZSM-5 型触媒を用いると生成物中のオレフィンの割合および C₄⁺ 選択率が増加した。CO 転化率および有効転化率は比較的高い値を示した。なお、全体的に高温で反応させたにもかかわらず、メタンおよび C₁~C₃ の軽質分は少なかった。Ba と Ca で修飾した H-ZSM-5 型触媒を用いた場合、有効転化率約 11% で (C₂+C₃) 選択率は約 23% であった。この値は、同一転化率の Zn-Cr 系触媒の場合と直接比較することはむずかしいが

かなり高い値であった。また、メタン選択率も約 5% と極めて低かった。

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。

References

- 1) Chang, C. D., Lang, W. H., Silvestri, A. J., *J. Catal.*, **56**, 268 (1979).
- 2) Yashima, T., Yoshimura, A., Wakushima, Y., Namba, S., *Proc. Pan-Pacific Synfuels Conf.*, vol. 1, p. 131 (1982).
- 3) Gadalla, A. M., Chan, T. C., Anthony, R. G., *Int. J. Chem. Kinetics*, **15**, 759 (1983).
- 4) Fujimoto, K., Kudo, Y., Tominaga, H., *J. Catal.*, **87**, 136 (1984).
- 5) Inui, T., Hagiwara, T., Takegami, Y., *Sekiyu Gakkaishi*, **27**, 228 (1984).
- 6) Chang, C. D., Miale, J. N., Socha, R. F., *J. Catal.*, **90**, 84 (1984).
- 7) Sano, T., Hagiwara, H., Okabe, K., Takaya, H., Okado, H., Saito, K., *Sekiyu Gakkaishi*, **29**, 89 (1986).
- 8) Hagiwara, H., Sano, T., Okado, H., Saito, K., Okabe, K., Takaya, H., *Sekiyu Gakkaishi*, in press.
- 9) Sano, T., Okabe, K., Shoji, H., Saito, K., Yasumoto, Y., Hagiwara, H., Takaya, H., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **58**, 3371 (1985).

Summary

Direct Synthesis of Light Olefins from Synthesis Gas Utilizing Composite Catalyst of Methanol Synthesis Catalyst and Zeolite

Tsuneji SANO^{†1)}, Kiyomi OKABE^{†1)}, Hiroshi SHOJI^{†2)}, Kenji SAITO^{†2)},
Hideo OKADO^{†2)}, Yoshiro YASUMOTO^{†1)}, Hiroyuki HAGIWARA^{†1)}, and Haruo TAKAYA^{†1)}

^{†1)} National Chemical Laboratory for Industry, Higashi, Yatabe-cho, Tsukuba-gun, Ibaraki 305

^{†2)} Maruzen Petrochemical Co., Ltd., Hatchobori, Chuo-ku, Tokyo 104

The direct synthesis of light olefins from synthesis gas was studied on a composite catalyst composed of Zn-Cr oxide catalyst and ZSM-5 type zeolite modified with alkaline earth metals. The reaction was carried out at 300~450°C under 5~40 kg/cm², using a high-pressure fixed bed flow system. The (C₂=+C₃=) selectivity increased in the following order: Zn-Cr/H-ZSM-5 < Zn-Cr/Mg-H-ZSM-5 < Zn-Cr/Ca-H-ZSM-5 < Zn-Cr/Sr-H-ZSM-5 < Zn-Cr/Ba-H-ZSM-5 (**Table 1**). However, the activity decreased in this order. In order to clarify the effect of CO conversion on the (C₂=+C₃=) selectivity, the reaction was carried out under various pressures (**Fig. 1**). The (C₂=+C₃=) selectivity of the Zn-Cr/Ca-H-ZSM-5 catalyst was about 5% higher than that of the Zn-Cr/H-ZSM-5 catalyst with the same conversion of CO to hydrocarbons (E. Conv.). From these results, it can be concluded that the

increase in the (C₂=+C₃=) selectivity is mainly attributed to the decrease in the catalytic activity of H-ZSM-5 zeolite for olefin hydrogenation when it is modified with alkaline earth metals. **Table 2** shows the results of conversion of synthesis gas on the Zn-Cr/Ca-H-ZSM-5 catalyst under various reaction conditions. The (C₂=+C₃=) selectivity of about 30% was obtained with the CO conversion of about 8%. However, the high (C₂=+C₃=) selectivity could not be obtained with the high CO conversion.

The direct synthesis of light olefins from synthesis gas was also studied on the composite catalyst composed of an isosynthesis catalyst and the zeolite modified with alkaline earth metals (**Table 3**). In the case of the ZrO₂/Ba·Ca-H-ZSM-5 catalyst, the (C₂=+C₃=) selectivity of about 23% was obtained with the high CO conversion of about 20%.

Keywords

Alkaline earth metal, Composite catalyst, Light olefin, Methanol synthesis catalyst, Synthesis gas
ZSM 5