

## ゼオライトを利用した合成ガスからの低級オレフィン合成

佐野 庸治\*, 高谷 晴生

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

(昭和 60 年 10 月 31 日受理)

ゼオライトを用いて種々の複合触媒を調製し, 合成ガスからのエチレン, プロピレンなどの低級オレフィン合成を検討した。鉄とゼオライトを組み合わせた Fe-Ti-V- および Fe-Ti-Mn- ゼオライト触媒では比較的高い ( $C_2=+$   $C_3=$ ) 選択率が得られた。また, メタン生成の抑制という点から, メタノール合成触媒とゼオライトを組み合わせた複合触媒を用いて反応を行った。アルカリ土類金属で修飾した H-ZSM-5 型触媒を用いた複合触媒では, ( $C_2=+$   $C_3=$ ) 選択率が增加することがわかった。さらにゼオライト触媒の水素化能をも明らかにした。

## 1. 緒 言

長期的展望に立てば, 石油以外の炭素質源から化学品を合成する技術を確立することは重要な課題であり, このような研究の一環として低級炭化水素類, 特にエチレン, プロピレンなどの低級オレフィンを高選択率で得るための研究が数多くなされるようになってきた。<sup>1)~3)</sup> その中で合成ガスを原料とする Ruhrchemie 社の技術とメタノールを原料とする Mobil 社の技術が注目されている。合成ガスから炭化水素を直接合成する Fischer-Tropsch 反応では, 生成物はメタンから始まる一連の広い分子量範囲の炭化水素の混合物であり, その分布は Schulz-Flory 分子量分布則に従うと言われている。したがって, エチレン, プロピレンなどの低級オレフィンを選択的に得るためには高沸点成分の生成を抑制すると同時に  $C_1$  成分であるメタンの生成も抑制しなければならないという困難さがあり, このためいくつかの方法が試みられている。

高沸点成分の生成を抑制するためにはゼオライト触媒が用いられている。これはゼオライトの分子形状選択性あるいは担持金属の結晶粒子サイズの制御により分子量分布の制御を行おうとするものであり, 比較的良好な結果が得られている。Ni, Ru, Rh などの結晶性金属シリケートを触媒として用いた場合, 生成物の大部分は  $C_1\sim C_4$  成分である。<sup>4)</sup> しかし, メタン選択率が 50% 以上でありまたパラフィン指向である。一般に, Fischer-Tropsch 合成で軽質の生成物を得ようとするときは高い反応温度を必要とするが, エチレン, プロピレン合成を目的とするときにも同様であり, エチレン, プロピレンは高温でなければ触媒から容易に脱離してこない。したがって, 高温条件下で使用できる耐熱性の高い触媒が望ましい。しかし, 高温下での CO,  $H_2$  を用いる反応では炭素質の生成が一般には著しく, 触媒が劣化しメタン選択率が高くなるので触媒の面での工夫が重要になる。

一方, メタン生成を抑制するためにはアルカリ, ハロゲンおよび硫黄の添加が行われている。しかし, メタン生成は抑制されるものの高沸点成分が増加するという問題点等があり単純ではない。こうした中でメタン生成の抑制という面からみると,

メタノールを原料とする炭化水素合成に注目できる。メタノール原料系では炭化水素生成がエチレンから始まるため, 高い低級オレフィン選択率が得られているにもかかわらずメタン生成は少ない。このことに着目し, メタノール合成触媒とゼオライト触媒とを組み合わせた複合触媒による合成ガスからの低級オレフィン合成が検討されている。しかし, 現状ではオレフィンの生成が少なく良い結果は得られていない。これは両触媒系の最適反応条件が異なるためであり, 両反応系の反応条件がより適合するように, それぞれの触媒を改良する必要があることを示すものと思われる。

以上のようなことを念頭に置き, ここでは著者らが行った合成ガスからのエチレンおよびプロピレン合成に, 活性金属である鉄とゼオライト触媒とを組み合わせた複合触媒, およびメタノール合成触媒とゼオライト触媒とを組み合わせた複合触媒を用いた結果について主に触媒探索という立場から報告する。また, この研究過程で見い出されたゼオライト触媒の水素化能についてもふれる。

## 2. 実 験

反応は, 通常の高圧固定床流通式反応装置を用い, 反応圧力 5~45 kg/cm<sup>2</sup>, 反応温度 300~600°C, 空間速度 800~10,000 h<sup>-1</sup> の条件で行った。なお, 反応管は石英管を内蔵する二重管方式である。生成物の分析はガスクロマトグラフ (Yanaco AG-1000TFH) を反応管に直結し, Ar を内部標準として行った。転化率および選択率は炭素基準であり, 以下に示す式に従い算出した。

$$CO \text{ Conv.} = \left(1 - \frac{[CO]}{[Ar]} \times \frac{[Ar]^0}{[CO]^0}\right) \times 100 \quad (1)$$

$$C_n \text{ Yield} = \frac{[C_n]}{[Ar]} \times n \times \frac{[Ar]^0}{[CO]^0} \times 100 \quad (2)$$

$$C_n \text{ Selectivity} = \frac{C_n \text{ Yield}}{(CO \text{ Conv.}) - (CO_2 \text{ Yield})} = \frac{C_n \text{ Yield}}{E. \text{ Conv.}} \quad (3)$$

$[CO]^0$ ,  $[Ar]^0$ : 反応ガス中の初期濃度

$[CO]$ ,  $[Ar]$ ,  $[C_n]$ : 流出ガス中の濃度

E. Conv.: 有効転化率

\* 連絡先

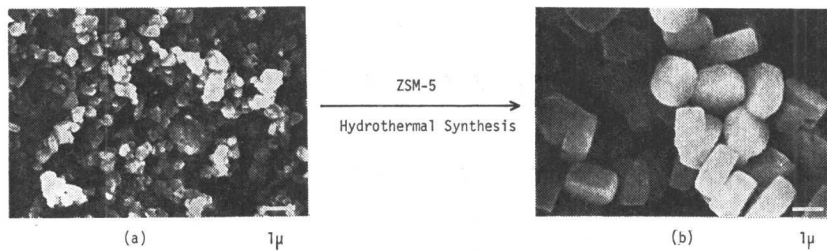


Fig. 1 Scanning Electron Micrographs of (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZSM-5}$  Catalyst

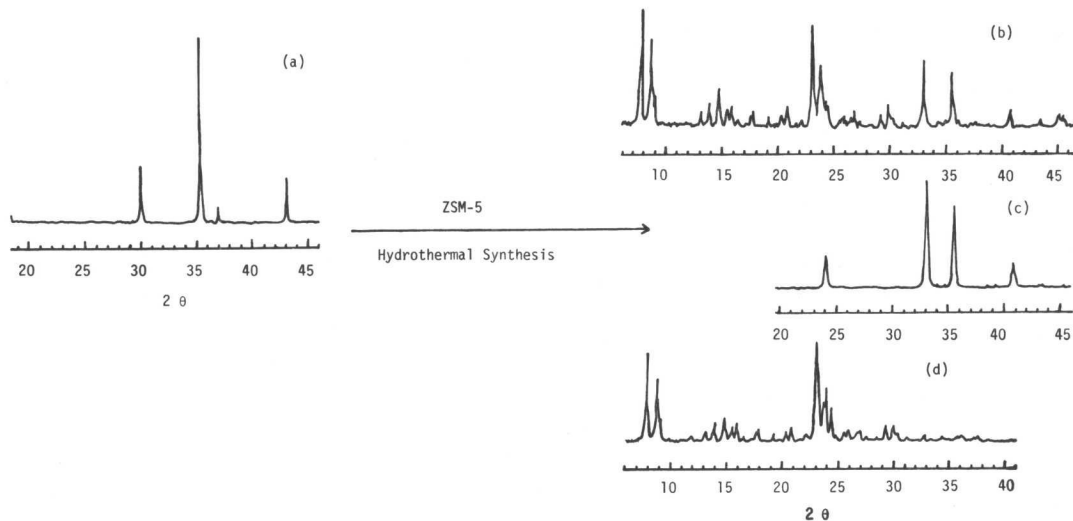


Fig. 2 X-Ray Powder Diffraction Patterns of (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZSM-5}$  Catalyst, (c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and (d) ZSM-5

触媒の分析は、X線回折、走査型電子顕微鏡、蛍光X線回折、原子吸光、高周波プラズマ発光分光、およびX線光電子分光(XPS)により行った。

### 3. 鉄-ゼオライト触媒

Mobil 社, Shell 社などから鉄とゼオライト触媒を組み合わせた複合触媒に関する報告が行われているが、主にガソリン合成を目的としたものである。<sup>5), 6)</sup> 鉄が活性金属種として作用し、ゼオライトが形状選択性を示すためには鉄とゼオライトの接着が何らかの形で行われている必要がある。ここでは、鉄は酸化鉄の結晶としてX線回折で確認できる大きさのものから確認できない程度に微細に分散したものを対象とし、これらの鉄をゼオライト内に包み込んだ構造の触媒を調製した。さらにゼオライトの Si と骨格置換した形の鉄も対象として検討した。

#### 3.1 酸化鉄を核とする複合ゼオライト触媒

まず、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeOOH}$  などの酸化鉄をゼオライトで包み込んだ触媒の調製を検討した。Figs. 1 と 2 には、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  存在下で ZSM-5 ゼオライトを水熱合成することにより調製した複合ゼオライト触媒の走査型電子顕微鏡写真とX線回折図を示す。<sup>7)</sup> 複合ゼオライト触媒のX線回折図は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と ZSM-5 ゼオライトのそれぞれのピークを重ね合わせたものであった。なお、複合ゼオライト触媒のX線回折図で  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のピークが  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のピークに変化しているのは、ゼオライト中の有機化合物(テトラ-*n*-プロピルアンモニウムブロマイド)を除去するため空気中 500°C 焼成を行ったためである。複合ゼオ

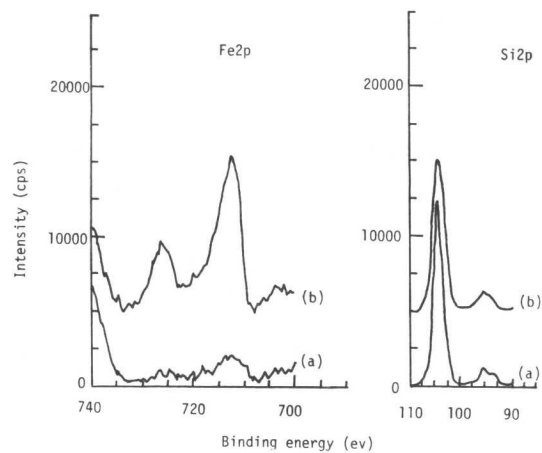


Fig. 3 X-Ray Photoelectron Spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZSM-5}$  Catalyst (a) Before and (b) After Grinding in a Ball Mill

ライト触媒の走査型電子顕微鏡写真には  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒子はなく ZSM-5 ゼオライト固有の結晶のみが観察された。Fig. 3 には、XPS を用いてこの複合ゼオライト触媒のボールミル粉砕前後の表面組成を分析した結果を示す。粉砕前後で表面 Si 濃度はほとんど変化なかったが、表面 Fe 濃度は粉砕することにより著しく増加した。これらの結果より、上記複合ゼオライト触媒は酸化鉄を核としその周囲にゼオライト層を有していることが明らかになった。Table 1 にはこれらの触媒による反応結

Table 1 Conversion of Synthesis Gas over Various Metal/Zeolite Catalysts<sup>a)</sup>

Catalyst	CO Conv. (%)	Distribution of Hydrocarbon Produced (C-%)									
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> <sup>+</sup> or C
1 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZSM-5 <sup>b)</sup>	8.6	18.2	3.7	8.1	9.0	1.7	8.0	2.8	5.2	6.2	37.1
2 α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZSM-5	15.0	11.1	4.2	6.0	8.6	1.5	10.2	1.9	4.8	5.3	46.4
3 α-FeO(OH)/ZSM-5	43.4	15.0	3.7	5.5	10.7	2.2	5.4	1.7	2.9	4.4	48.5
4 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Silicalite <sup>c)</sup>	25.3	9.7	4.7	3.0	8.0	0.3	6.9	1.3	5.5	1.8	58.8
5 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Silicalite <sup>d)</sup>	27.1	11.7	5.9	3.9	8.2	0.3	7.1	1.3	5.0	4.1	52.5
6 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Silicalite <sup>e)</sup>	33.4	14.2	5.2	5.4	8.9	0.5	7.2	1.6	6.6	4.1	46.3
7 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe-Silicalite	36.0	12.4	3.1	5.3	10.0	2.7	8.5	1.6	12.1	6.8	37.5
8 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	34.8	12.8	3.9	4.8	8.3	0.5	5.7	1.4	4.3	2.3	56.0
9 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +H-ZSM-5	7.6	32.3	1.2	14.8	0	9.5	0	15.9	2.3	9.0	15.0
10 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +Silicate	9.3	28.9	6.6	13.8	9.5	6.9	8.0	0.0	0	3.6	22.7

<sup>a)</sup> Reaction conditions :  $P=10$  kg/cm<sup>2</sup>,  $T=300^\circ\text{C}$ ,  $SV=2,000$  h<sup>-1</sup> (Nos. 8-10,  $SV=10,000$  h<sup>-1</sup>),  $\text{CO}/\text{H}_2=1$

<sup>b)</sup> Prepared by using  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  instead of  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$

<sup>c)</sup>  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Silicalite}=0.33$

<sup>d)</sup>  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Silicalite}=0.44$

<sup>e)</sup>  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Silicalite}=1.33$

Table 2 Preparation of Various Zeolite-based Iron Catalysts<sup>a)</sup>

Cat. No.	Source of Fe	Atomic Ratios of Reaction Mixture <sup>b)</sup>		Atomic Ratios of Product		BET Surface Area (m <sup>2</sup> /g)
		Si/Fe	Si/M <sup>c)</sup>	Si/Fe	Si/M <sup>c)</sup>	
1	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	25		56		351
2		15		34		
3		7.5		20		
4		25	25 (Mg)	58	58	
5		25	10 (Ca)	52	19	
6		25	10 (Sr)	78	21	
7		25	10 (Ba)	54	14	
8		25		60		
9	15		32		361	
10	7.5		18		352	
11	FeSO <sub>4</sub>	3.5		9		
12		7.5	150 (Mg)	18	180	361
13		7.5	150 (Ca)	19	210	354
14		7.5	150 (Sr)	25	244	352
15		7.5	150 (Ba)	19	183	356

<sup>a)</sup> Crystallization was carried out in a 300 ml stainless steel autoclave at 150~160°C for 20~40 h.

<sup>b)</sup>  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.2$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=40$ ,  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}/\text{SiO}_2=0.10$

<sup>c)</sup> An alkaline earth metal acetate

果を示す。比較のため、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> とシリカライトあるいは H-ZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=100) との機械的混合物を触媒に用いた結果も併せて示す。C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> 成分が若干増加したものの、酸化鉄の周囲をゼオライト層で被覆することによる選択性への著しい効果は認められなかった。これは、ゼオライトの形状選択性が十分に発揮されるほどには酸化鉄とゼオライトの接着が行われていないためと思われる。

### 3.2 鉄含有ゼオライト触媒

ゼオライト中に鉄が微細に分散した触媒の調製を検討した。その調製条件を Table 2 に示す。<sup>8)</sup> Fig. 4 には、鉄源として FeSO<sub>4</sub> および Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> を用いて調製した鉄含有ゼオライト触媒の代表的な X線回折図および走査型電子顕微鏡写真を示す。ここで得られた鉄含有ゼオライト触媒の X線回折図は特許等に明示されている ZSM-5 型結晶性鉄シリケートのそれと同一であり<sup>9),10)</sup>、鉄の酸化物に基づくピークは存在しなかった。

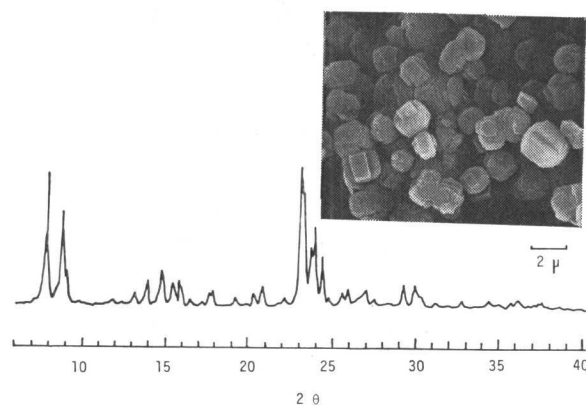
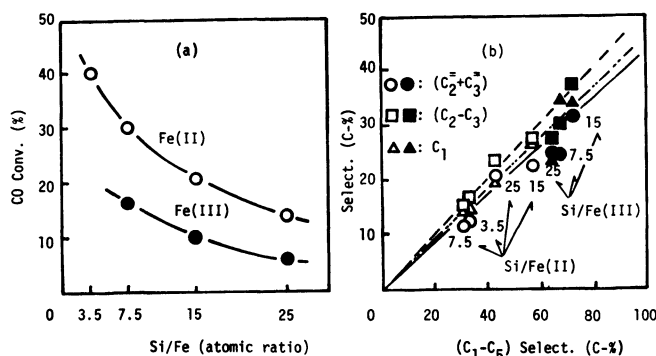


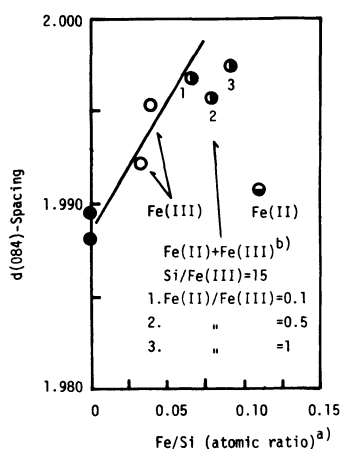
Fig. 4 X-Ray Powder Diffraction Pattern and Scanning Electron Micrograph of Typical Zeolite-based Iron Catalyst

このことは鉄はゼオライト中にかなり高分散に担持されていることを示唆している。これらの触媒のメスバウアスペクトルが2本の吸収しか有しないこともこのことを示している。なお、鉄源の違いによるX線回折図および走査型電子顕微鏡写真の違いはなかった。Fig. 5 には、これらの触媒による反応結果を示す。Fig. 5-(a) から明らかのように、Fe(II) 化合物より調製した触媒は Fe(III) 化合物より調製した触媒より高い活性を示した。この違いを明らかにするため、Si を内部標準とする各鉄含有ゼオライト触媒の精密X線回折を行った (Fig. 6)。(084) 面の  $d$ -値は Fe(III) 量の増加に伴い増加しており (イオン半径  $\text{Si}^{4+}=0.39\text{ \AA}$ ,  $\text{Fe}^{3+}=0.67\text{ \AA}$ )、このことは Fe(III) がゼオライト骨格に組み込まれていることを示している。一方、Fe(II) 化合物を用いたときはその  $d$ -値はほとんど増加せず、Fe(II) はゼオライト中に遊離した形で存在するものと思われる。Fe(II) と Fe(III) 化合物を同時に仕込んだ図の結果からも、Fe(III) のみがゼオライト骨格に組み込まれていることがわかる。なお、Fe(III) 化合物より調製した触媒を 3NHCl 処理した後同様に反応を行っても、触媒中には処理前の約 1/3 の鉄量があるにもかかわらずほとんど活性を示さなかった。このことはゼオライト骨格の Si と骨格置換した



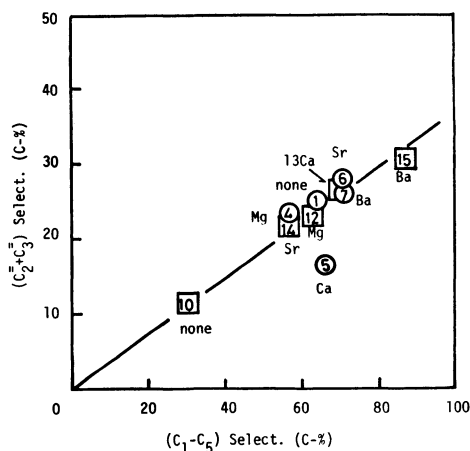
Reaction conditions :  $P=10 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=420^\circ\text{C}$ ,  $SV=1,000 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{CO}/\text{H}_2=1$

Fig. 5 Conversion of Synthesis Gas over Zeolite-based Iron Catalysts Prepared from Fe(II) and Fe(III) Compounds as a Source of Iron



a) Determined by atomic absorption spectrophotometry.  
 b) Atomic ratios of reaction mixture in preparing catalysts.

Fig. 6 Spacing  $d(084)$  of Various Catalysts



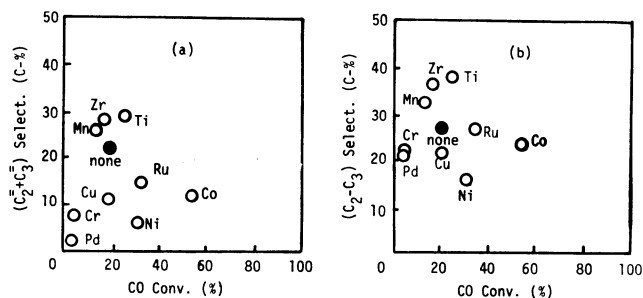
○ : prepared from Fe(III) compound  
 □ : prepared from Fe(II) compound  
 Reaction conditions :  $P=10 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=420^\circ\text{C}$ ,  $SV=1,000 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{CO}/\text{H}_2=1$   
 Arabic number denotes Cat. No. in Table 2.

Fig. 7 Effect of Alkaline Earth Metals on (C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>) Selectivity over Zeolite-based Iron Catalysts Prepared from Fe(II) and Fe(III) Compounds

鉄は活性を有しないことを示す。これらの結果より、Fe(II) および Fe(III) 化合物より調製した触媒による活性の差は、触媒調製 (水熱合成) の段階でゼオライト中に遊離した形で存在する鉄量の差によるものと結論した。

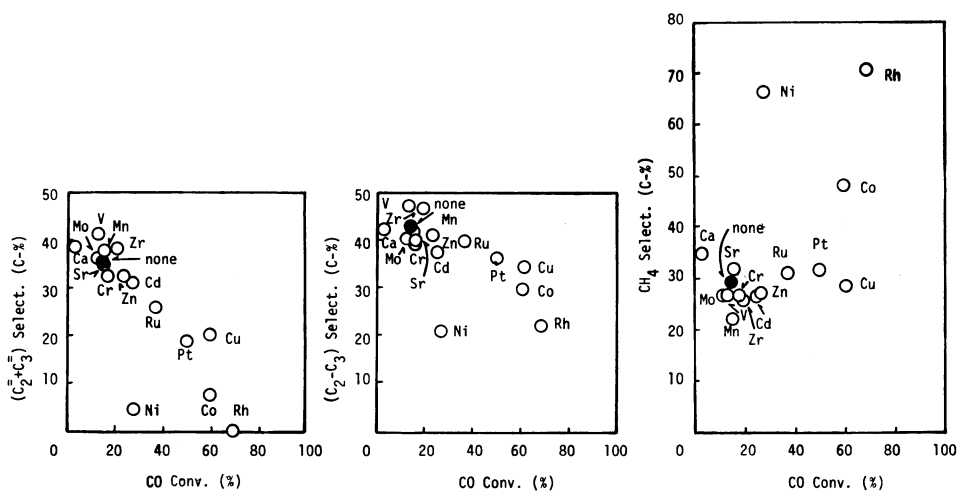
つぎに、生成物分布についてみる。C<sub>5</sub> 成分以下の生成炭化水素 (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) 選択率の総和に対してメタン、(エチレン+プロピレン) (C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>) および (エチレン+エタン+プロピレン+プロパン) (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) 選択率をプロットした結果を Fig. 5-(b) に示す。Fe(II) 化合物より調製した触媒に比べ Fe(III) 化合物より調製した触媒の各成分の選択率は高い値であるが、それぞれ原点と結ぶ直線上に乗る。すなわち、(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) 選択率の高い触媒ほど (C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>) 選択率も高い。このことから、種々の触媒は気相成分に関してほぼ同一の生成物パターンを有していることがわかる。この結果をつぎのように現在考えている。活性点にはゼオライト細孔内にある C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub> 成分を主として生成する活性点とゼオライト外表面にある主として C<sub>6</sub>+ 成分 (炭素質も含む) を生成する活性点の2種類がある。この2種類の活性点の比率はゼオライト骨格に組み込まれ

ない状態で存在する鉄量により変わる。すなわち、この鉄量の増加に伴いゼオライト外表面にある活性点は増加する。なお、C<sub>6</sub>+ 成分を主として生成する活性点の鉄粒子はゼオライトの細孔の影響を受けないためいろいろの粒径と状態をとり得るが、それと比較してゼオライト細孔内にある C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub> 成分を主として生成する鉄粒子の状態は変化の幅が狭くなっているものと考えられる。したがって、(C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>) 選択率を高めるためには、すなわち (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) 選択率を高めるためにはゼオライト外表面にある活性点を選択的に被毒し、かつゼオライト細孔内にある活性種の鉄のゼオライト外表面への移動を抑制しなければならない。このような観点から、VIII族金属と安定な化合物を形成することが知られているアルカリ土類金属をゼオライト合成時に入れ触媒を調製した (Table 2, Fig. 7)。アルカリ土類金属添加量が異なるものの Fe(III) 化合物より調製した触媒ではアルカリ土類金属添加の効果は明りょうでないのに対し、Fe(II) 化合物より調製した触媒ではその効果は顕著であった。



Reaction conditions :  $P=10 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=425^\circ\text{C}$ ,  $SV=1,000 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{CO}/\text{H}_2=1$   
 $\text{Si}/\text{Fe(II)}=15$ ,  $\text{Si}/\text{M}=30$   
 $(\text{C}_2=\text{C}_3)= (\text{C}_2\text{H}_4+\text{C}_3\text{H}_6)$   
 $(\text{C}_2-\text{C}_3)= (\text{C}_2\text{H}_4+\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_8)$

Fig. 8 Conversion of Synthesis Gas to Light Olefins over Various Fe-M-Zeolite Catalysts



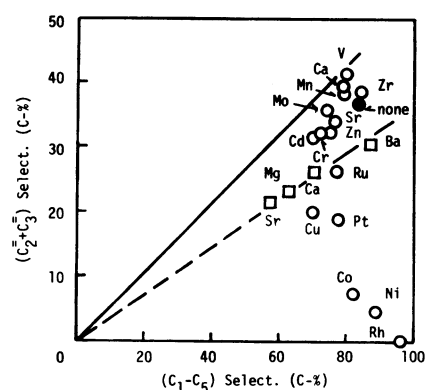
Reaction conditions :  $P=10 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=425^\circ\text{C}$ ,  $SV=1,000 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{CO}/\text{H}_2=1$   
 $\text{Si}/\text{Fe(II)}=15$ ,  $\text{Si}/\text{Ti}=15$ ,  $\text{Si}/\text{M}=60$

Fig. 9 Conversion of Synthesis Gas over Various Fe-Ti-M-Zeolite Catalysts

この効果の大きさは塩基性の高いすなわち重い元素ほど高く、Ba の場合に最大であった。しかし、 $(\text{C}_2=\text{C}_3)$  選択率はたかだか 30% 程度であった。なお、アルカリ土類金属添加による  $\text{C}_1\sim\text{C}_5$  成分中の  $(\text{C}_2=\text{C}_3)$  成分の割合は無添加の場合と一致しており、活性点の性質は同一であると思われる。このことはすなわち、ゼオライト外表面にある活性点がアルカリ土類金属修飾により選択的に被毒されていることを示している。

### 3.3 各種金属修飾鉄含有ゼオライト触媒

上記鉄含有ゼオライト触媒における  $(\text{C}_2=\text{C}_3)$  選択率の向上を目的とし各種遷移金属の助触媒効果を検討した。Fig. 8 には、Fe(II) 化合物より調製した触媒における各種金属の添加効果を示す。<sup>11)</sup> 無添加に比較して Ti, Mn および Zr の添加により  $(\text{C}_2=\text{C}_3)$  選択率は増加した。CO 転化率を考慮すれば、これらの助触媒のうち Ti が最も効果的であることがわかる。 $(\text{C}_2=\text{C}_3)$  選択率の低い Ni, Co, Cu などでも  $(\text{C}_2-\text{C}_3)$  選択率は比較的高い値を示した。Fe, Ti に加えてさらに第 3 成分として各種金属を添加した触媒による反応結果を Fig. 9 に示す。V, Mn および Zr を添加した触媒では  $(\text{C}_2=\text{C}_3)$  選択率はさらに若干増加した。なお、Ni, Co および

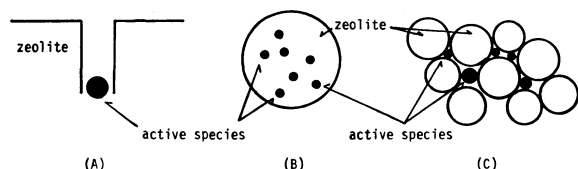


Reaction conditions :  $P=10 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=450^\circ\text{C}$ ,  $SV=1,000 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{CO}/\text{H}_2=1$   
 $\text{Si}/\text{Fe(II)}=15$ ,  $\text{Si}/\text{Ti}=15$ ,  $\text{Si}/\text{M}=60$

Fig. 10 Effect of Various Metals on  $(\text{C}_2=\text{C}_3)$  Selectivity over Fe-Ti-M-Zeolite Catalysts

Rh を添加した触媒を除き、反応温度が通常の Fischer-Tropsch 合成の反応温度より高いにもかかわらずメタン選択率は比

較的低かった。Fig. 10 には、 $(C_1-C_3)$  選択率と  $(C_2=C_3)$  選択率との関係を示す。比較のため Fig. 7 のアルカリ土類金属添加の結果も併せて示す。Fe, Ti にさらに V, Mn, Zr などの遷移金属を加えた触媒の  $C_1-C_3$  成分中に占める  $(C_2=C_3)$  成分の割合は Fe にアルカリ土類金属のみを添加した触媒のそれより大きく、活性点の性質が異なると思われる。すなわち、アルカリ土類金属に比べ、Ti, V, Mn などの遷移金属はゼオライト細孔内の鉄粒子と何らかの作用をしているものと考えられる。Ruhchemie 社の特許等の例のようにある程度の CO 転化率を有し、かつ  $(C_2=C_3)$  選択率の比較的高い触媒では、ここで示したような Ti, Mn, V などの難還元性酸化物が添加されており、これらの成分が鉄成分の過度の還元を抑制しているといわれている。<sup>11,12</sup> 本触媒系においても同様な効果も考えられるが、ゼオライトと組み合わせていないそれらの触媒上には炭素質が生成しやすく高温で安定した活性を得ることはできない。なお、これら各成分がゼオライト内にどのように取り込まれているかは興味ある問題であり、現在 3・1 の結果をも考慮して以下のようなモデルを考えている。



- (A) : ゼオライトの細孔内に活性種があるモデル  
 (B) : 活性種が細孔内ではなく 3・1 に示した酸化鉄のように包み込まれているモデル  
 (C) : ゼオライト結晶界面に活性種があるモデル

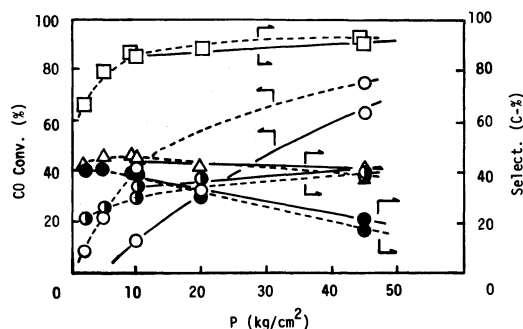
これらのうち (B) および (C) のモデルの可能性が杉原らの ZSM-5 の超薄切片法による電顕写真の結果から推論される。<sup>12</sup>

Tables 3 および 4 には、比較的高い  $(C_2=C_3)$  選択率を示した Fe-Ti-V- および Fe-Ti-Mn- ゼオライト触媒の組成を変えたときの結果を示す。いずれの触媒系においても、気相生成物の大部分は  $C_1-C_3$  成分であり、Fe : Ti : V(Mn) = 1 : 1 : 1 で最も高い  $(C_2=C_3)$  選択率約 37 (45)% を示した。また、Fig. 11 には Fe-Ti-V- ゼオライト触媒 (Fe : Ti : V = 1 : 1 : 1) について反応条件を検討した結果を示す。 $(C_2=C_3)$  選択率は反応圧力の減少に伴い増加したが、SV にはほとんど依存しなかった。

以上のように、ある程度の CO 転化率を示す反応条件下で分子量分布制御と高オレフィン選択率の両方がある程度満足する触媒を調製することができた。この理由の一つは、低級オレフィン合成に適した高温で反応を行うことができたためと思われる。しかし、メタン生成を抑制する目的で種々のアルカリ塩、特にカリウム塩およびハロゲンを添加したが、本触媒系にはあまり効果がなかった。

#### 4. メタノール合成触媒とゼオライト触媒との複合触媒

Table 4 に示したように、合成ガスからの低級オレフィン



Reaction conditions :  $T=450^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CO}/\text{H}_2=1$   
 — SV=10,000  $\text{h}^{-1}$ , - - - SV=1,000  $\text{h}^{-1}$   
 ○ : CO Conv., ● :  $\text{CH}_4$ , ● :  $(C_2=C_3)$ ,  
 △ :  $(C_2-C_3)$ , □ :  $(C_1-C_3)$   
 Catalyst : Fe-Ti-V-Zeolite catalyst (Fe : Ti : V=1 : 1 : 1)

Fig. 11 Effects of Reaction Pressure and Space Velocity on CO Conversion and the Product Selectivity

の直接合成で  $(C_2=C_3)$  選択率を最高 45% まで向上させることができたが、このときメタン選択率は比較的低いとはいえず約 25% と高い値であった。したがって、 $(C_2=C_3)$  選択率をより向上させるためにはこのメタン生成を抑制しなければならない。メタノール合成触媒とゼオライト触媒とを組み合わせた複合触媒によるメタノールを経由する合成ガスからの炭化水素合成ではメタン生成が極めてよく抑制されている。<sup>14-17</sup> これらの結果を踏まえ、メタノール合成触媒とゼオライト触媒とを組み合わせた複合触媒による合成ガスからの低級オレフィン合成を検討した。

まず、1 段目の反応管に Zn-Cr 系メタノール合成触媒、2 段目の反応管に著者らが開発したメタノールからの低級オレフィン合成に優れた性能を示す各種 ZSM-5 型触媒<sup>18</sup> を充てんした 2 段反応装置を用いて、合成ガス転化反応を行った。<sup>19</sup> そのときの結果を Fig. 12 に示す。1 段目でのメタノールへの CO 転化率は約 9% であった。2 段目でのメタノールの炭化水素への転化率は、H-ZSM-5(Si/Al=120) では  $340^{\circ}\text{C}$ , H-ZSM-5(Si/Al=395) では  $440^{\circ}\text{C}$ , Mg-H-ZSM-5 では  $360^{\circ}\text{C}$ , Ca-H-ZSM-5 では  $370^{\circ}\text{C}$ , Sr-H-ZSM-5 では  $400^{\circ}\text{C}$ , Ba-H-ZSM-5 では  $480^{\circ}\text{C}$  以上でそれぞれ 100% であった。 $(C_2-C_3)$  選択率にそれほど大きな差はなかったが、 $C_2-C_3$  成分中のオレフィンとパラフィンの割合は 2 段目の触媒系により著しく異なり、通常の H-ZSM-5 触媒ではオレフィンは生成しなかった。しかし、アルカリ土類金属で修飾した H-ZSM-5 型触媒ではオレフィンは生成し、 $(C_2=C_3)$  選択率は Mg-H-ZSM-5 < Ca-H-ZSM-5 < Sr-H-ZSM-5 < Ba-H-ZSM-5 の順に増加した。なお、これらの触媒系ではメタン選択率は 10% 以下と少なかった。この 2 段法の結果は、ゼオライト触媒上でオレフィンの水素化が進行していることおよびこの水素化がアルカリ土類金属修飾により抑制されることを示している。このゼオライト触媒の水素化能については次節で詳しく述べる。

Fig. 13 には代表的な触媒を用いたときの  $(C_2=C_3)$  選択率の圧力依存性を示す。反応圧力の低下とともに  $(C_2=C_3)$  選

Table 3 Conversion of Synthesis Gas to Light Olefins over Various Fe-Ti-V-Zeolite Catalysts<sup>a)</sup>

No.	Si/Fe (atomic ratio)	Fe : Ti : V (atomic ratio)	P (kg/cm <sup>2</sup> )	CO/H <sub>2</sub> (%)	CO Conv. (%)	Distribution of Hydrocarbon Produced (C-%)														
						CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> <sup>+</sup> or C	(C <sub>2</sub> <sup>+</sup> +C <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) <sup>c)</sup>	(C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> ) <sup>d)</sup>		
1	5	1	1/3	1/12	10	1	79.6	36.0	4.6	15.7	10.9	7.4	4.5	2.2	0.6	2.2	2.2	15.9	15.5	38.6
2	7.5	1	1/2	1/8	10	1	80.8	32.9	4.5	14.1	9.5	6.8	3.4	2.1	0.5	1.8	24.4	14.0	34.9	
3	15	1	1/4	10	1	63.8	34.9	9.6	14.0	16.5	4.5	5.7	1.1	1.4	2.2	2.2	10.1	26.1	44.6	
4	15	1	1/2	10	1	41.4	33.5	15.7	10.4	17.5	2.3	2.2	0.7	1.0	1.6	1.6	15.1	33.2	45.9	
5	15	1	1	10	1	40.7	29.8	18.7	7.2	18.7	1.5	6.5	0.5	0.6	1.8	1.8	14.7	37.4	40.3	
6 <sup>b)</sup>	15	1	1	45	1	59.9	41.9	7.6	13.2	13.2	5.7	4.8	2.3	0.8	2.1	7.8	7.8	20.8	46.1	
7 <sup>b)</sup>	15	1	1	45	2	33.9	25.5	8.5	8.4	16.7	3.9	3.0	0	0	4.1	4.1	55.4	25.2	37.5	
8	15	1	1/2	1/4	10	1	41.6	31.7	10.1	10.6	11.2	3.4	3.4	1.0	0	1.0	27.6	21.3	33.3	
9	15	1	1/2	1/2	10	1	44.5	28.9	9.7	8.9	10.6	3.6	3.5	1.4	0.5	1.6	31.3	20.3	32.8	
10	15	1	1/4	1	10	1	49.7	30.5	7.9	10.6	10.5	4.8	3.8	1.5	0	1.4	29.0	18.4	33.8	

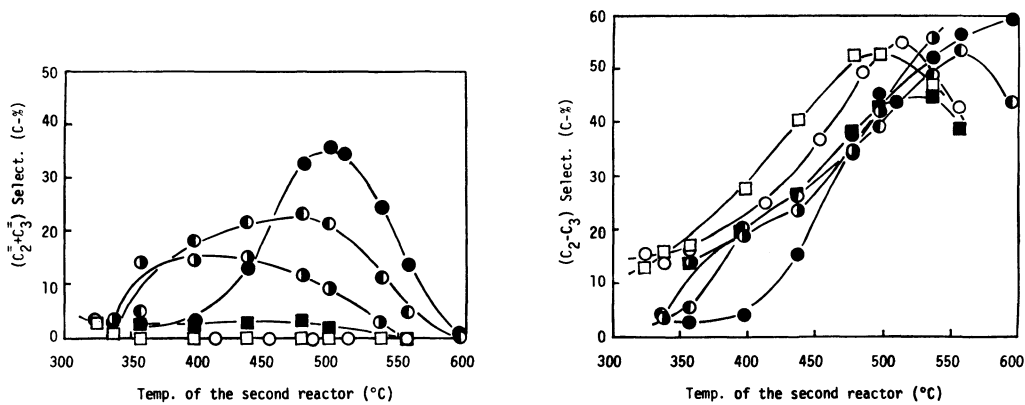
a) Reaction conditions : T=450°C, SV=1,000 h<sup>-1</sup>b) SV=10,000 h<sup>-1</sup>c) (C<sub>2</sub><sup>+</sup>+C<sub>3</sub><sup>+</sup>) : (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)d) (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) : (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)Table 4 Conversion of Synthesis Gas to Light Olefins over Various Fe-Ti-Mn-Zeolite Catalysts<sup>a)</sup>

No.	Si/Fe	Fe : Ti : Mn (atomic ratio)	CO Conv. (%)	Distribution of Hydrocarbon Produced (C-%)													
				CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> <sup>+</sup> or C	(C <sub>2</sub> <sup>+</sup> +C <sub>3</sub> <sup>+</sup> )	(C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> )	
1 <sup>b)</sup>	3.75	1	1/4	44.6	30.8	9.6	12.7	15.3	3.9	1.7	1.0	0.9	0.9	2.2	21.9	24.9	41.5
2 <sup>b)</sup>	5	1	1/3	21.4	29.1	16.9	8.7	18.4	2.0	2.5	0	0.9	0.9	1.9	19.6	35.3	46.0
3 <sup>b)</sup>	5	1	1/12	12.8	30.9	15.4	6.8	15.6	1.5	0.6	0	0	0	1.5	27.7	31.0	39.3
4	7.5	1	1/2	29.0	30.9	16.2	8.9	17.8	2.2	2.5	0	1.3	1.3	1.6	18.6	34.0	45.1
5	7.5	1	1/8	24.9	30.3	14.1	8.8	15.8	2.0	1.7	0.6	1.0	1.0	1.3	24.4	29.9	40.7
6 <sup>c)</sup>	15	1	1/8	36.8	23.1	19.3	5.3	15.0	0	3.9	0.4	2.8	1.3	1.3	28.9	34.3	39.6
7	15	1	1/2	22.6	30.3	19.0	7.8	18.7	1.8	2.9	0.7	1.6	1.6	1.5	15.7	37.7	47.3
8 <sup>d)</sup>	15	1	1/4	23.4	23.9	18.0	4.1	16.2	0	5.1	0.6	1.8	1.8	2.1	28.2	34.2	38.3
9	15	1	1/2	19.9	29.8	20.2	5.8	18.6	1.5	3.5	0.4	0.7	0.7	1.5	18.0	38.8	46.1
10	15	1	1/2	14.5	31.7	19.5	6.5	18.4	1.5	3.0	0	1.9	1.1	1.1	16.4	37.9	45.9
11 <sup>e)</sup>	15	1	1	10.1	24.7	24.5	4.5	20.2	1.2	4.3	0	0	0	1.0	19.6	44.7	50.4
12	15	1	1/2	10.9	38.0	19.8	7.3	17.1	1.7	3.7	0	0	0	0.7	11.7	36.9	45.9
13	15	1	1/4	14.6	31.6	19.0	7.3	18.2	1.9	2.4	0	0	0	1.6	18.0	37.2	46.4
14	15	1	1/8	11.6	33.4	19.9	6.6	18.2	4.5	2.0	0	2.0	2.0	0	13.4	38.1	49.2

a) Reaction conditions : P=10 kg/cm<sup>2</sup>, T=450°C, SV=1,000 h<sup>-1</sup>, CO/H<sub>2</sub>=1

b) T=425°C

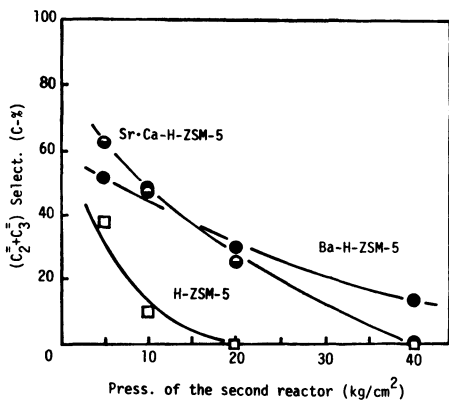
c) BET surface area 303 m<sup>2</sup>/g-cat.d) BET surface area 292 m<sup>2</sup>/g-cat.e) BET surface area 320 m<sup>2</sup>/g-cat.



Reaction conditions : the first reactor (Zn-Cr oxide),  $P=40 \text{ kg/cm}^2$ ,  $SV=1,000 \text{ h}^{-1}$ ,  $T=300^\circ\text{C}$   
 the second reactor (zeolite),  $P=40 \text{ kg/cm}^2$ ,  $SV=5,000 \text{ h}^{-1}$

□ : H-ZSM-5(Si/Al=120)      ● : Ca-H-ZSM-5(Si/Al=117, Ca/Al=1.63)  
 ■ : H-ZSM-5(Si/Al=395)      ● : Sr-H-ZSM-5(Si/Al=93, Sr/Al=1.29)  
 ○ : Mg-H-ZSM-5(Si/Al=94, Mg/Al=1.30)      ● : Ba-H-ZSM-5(Si/Al=90, Ba/Al=1.35)

Fig. 12 Conversion of Synthesis Gas to Light Olefins in a Two-stage System Utilizing H-ZSM-5 Type Zeolite Catalysts Modified with Alkaline Earth Metals



Temp. of the second reactor =  $560^\circ\text{C}$

Fig. 13 Pressure Dependence of  $(C_2 + C_3)$  Selectivity

率は増加し、Sr・Ca修飾 H-ZSM-5 型触媒では反応圧力  $5 \text{ kg/cm}^2$  のとき  $(C_2 + C_3)$  選択率 63% の高い値が得られた。このときのメタン選択率は約 6% であった。Fig. 14 には、各種アルカリ土類金属修飾 H-ZSM-5 型触媒の H-ZSM-5 触媒 (Si/Al=120) に対する  $\text{NH}_3$  昇温脱離における  $\text{NH}_3$  脱離量 (350~600°C) と Fig. 10 に示した最高  $(C_2 + C_3)$  選択率の関係を示す。アルカリ土類金属修飾 H-ZSM-5 型触媒では Mg-H-ZSM-5 触媒を除いて酸量の減少とともに最高  $(C_2 + C_3)$  選択率は直線的に増加した。一方、通常の H-ZSM-5 触媒では酸量が減少しても最高  $(C_2 + C_3)$  選択率は変わらなかった。このことは、通常の H-ZSM-5 触媒とこれらのアルカリ土類金属修飾 H-ZSM-5 型触媒ではその酸性質に違いのあることを示唆している。しかし、 $\text{NH}_3$  昇温脱離曲線のピーク温度にはほとんど違いはなくこの酸性質の違いの詳細については現段階では明らかではない。

つぎに、以上の 2 段法の結果を踏まえ、Zn-Cr 系触媒と各種アルカリ土類金属修飾 H-ZSM-5 型触媒とを機械的に混合した複合触媒による 1 段法の可能性を検討した (Table 5)。<sup>20)</sup>

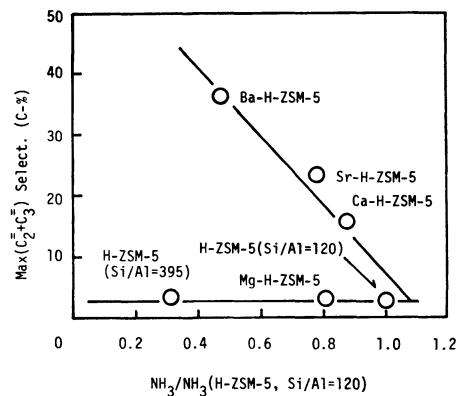


Fig. 14 Relationship between Maximum  $(C_2 + C_3)$  Selectivity and Amount of Desorbed  $\text{NH}_3$  above  $350^\circ\text{C}$  of Various Zeolite Catalysts

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、 $(C_2 + C_3)$  選択率は増加し、その効果は  $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$  の順に増大した。また、同時に  $(C_2 - C_3)$  成分中のオレフィン率  $(C_2 + C_3) / (C_2 - C_3)$  も Table 5 に示したように同一の順であった。この序列は、上述の 2 段法の場合の序列と同一であり、オレフィン水素化能の小さいゼオライト触媒を用いたほど  $(C_2 + C_3)$  選択率が増加していることがわかる。しかし、CO 転化率および有効転化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たためとも考えられる。そこで、H-ZSM-5 触媒または Ca-H-ZSM-5 触媒と 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。このときの有効転化率と各成分の選択率の関係を Fig. 15-(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  $(C_2 +$



Table 5 Conversion of Synthesis Gas over Various Zn-Cr/Zeolite Catalysts<sup>a)</sup>

	Catalyst				CO Conv. (%)	E. Conv. <sup>b)</sup> (%)	Product Selectivity (C-%)					$(C_2=C_3)/(C_2-C_3)$ (mole ratio)		
	Zeolite (A)		Zn-Cr(B)				C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> =C <sub>3</sub>	(C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> ) <sup>e)</sup>	BTX	C <sub>6</sub> +C			
	Si/Al	M/Al (atomic ratio)	Si/Al	M/Al (atomic ratio)										
1	H-ZSM-5	119		2	5/15	19.2	10.4	6.0	10.0	21.9	46.0	6.0	20.1	0.47
2	Mg-H-ZSM-5	90	1.28	2	5/15	18.2	9.7	6.6	11.5	22.5	47.6	3.4	19.9	0.51
3	Ca-H-ZSM-5	117	1.63	2	5/15	7.6	4.0	8.4	29.6	44.8	24.1	0	22.7	0.65
4	Sr-H-ZSM-5	93	1.29	2	5/15	5.9	3.1	14.6	31.3	39.4	13.4	0	32.6	0.77
5	Ba-H-ZSM-5	90	1.35	2	5/15	3.7	2.0	12.9	35.7	38.4	10.6	0	38.1	0.91

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

b) E. Conv. = CO Conv. - CO<sub>2</sub> Yield

c)  $(C_4-C_6) : (C_4H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{10} + C_6H_{12})$

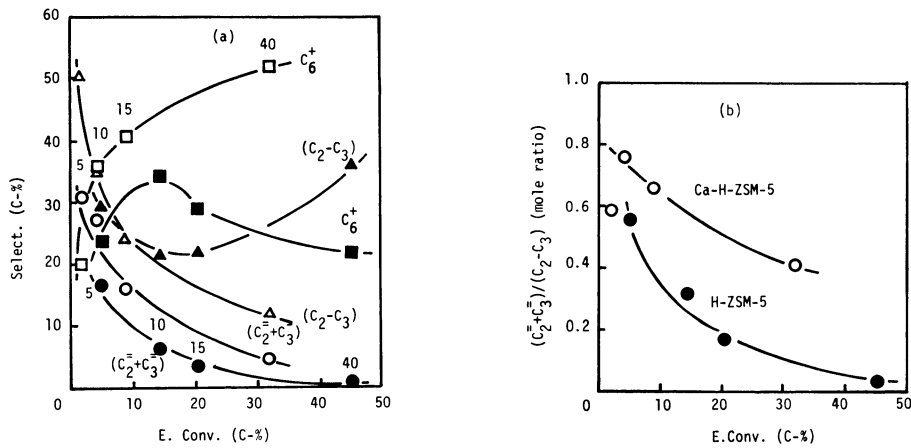
C<sub>3</sub>=) 選択率は単調に減少した。(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) 選択率は反応圧の増加に伴いはじめは減少するが、反応圧 10 kg/cm<sup>2</sup> 以上では増加する傾向を示した。また、炭素数の大きい炭化水素 (C<sub>6</sub>+ ) の選択率は (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) 選択率と逆の傾向を示した。一方、Ca-H-ZSM-5 触媒を用いた複合触媒では、(C<sub>2</sub>=+C<sub>3</sub>=) 選択率は有効転化率の増加に伴い減少するものの、H-ZSM-5 触媒の場合の同一転化率の値より約 5% 高かった。また、(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) および C<sub>6</sub>+ 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. 15-(b) には (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) 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<sub>2</sub>=+C<sub>3</sub>=) 選択率が向上することが明らかになった。このことは、1 段法においては生成したオレフィンがメタノール合成触媒上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。

なお、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違いは、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次のように説明できる。H-ZSM-5 触媒の場合、反応圧 10 kg/cm<sup>2</sup> 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<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) 選択率は減少し C<sub>6</sub>+ 選択率は増加した。反応圧 10 kg/cm<sup>2</sup> 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<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) 選択率は増加し、C<sub>6</sub>+ 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<sub>2</sub>=+C<sub>3</sub>=) および (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) 選択率は減少し、C<sub>6</sub>+ 選択率は増加した。

このように、水素化能を抑制したゼオライト触媒を用いれば複合触媒でも低級オレフィンの選択率は低いものの 1 段で合成ガスから低級オレフィンを合成できることがわかった。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を伴った。このことは、ゼオライト触媒のメタノール転化活性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 6)。<sup>20)</sup> これらの触媒においても、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が増加した。ZrO<sub>2</sub>/Ba·Ca-H-ZSM-5 触媒ではメタン生成は約 5% とかなり抑制されたものの、(C<sub>2</sub>=+C<sub>3</sub>=) 選択率は 23% 程度であった。

## 5. ゼオライト触媒の水素化能

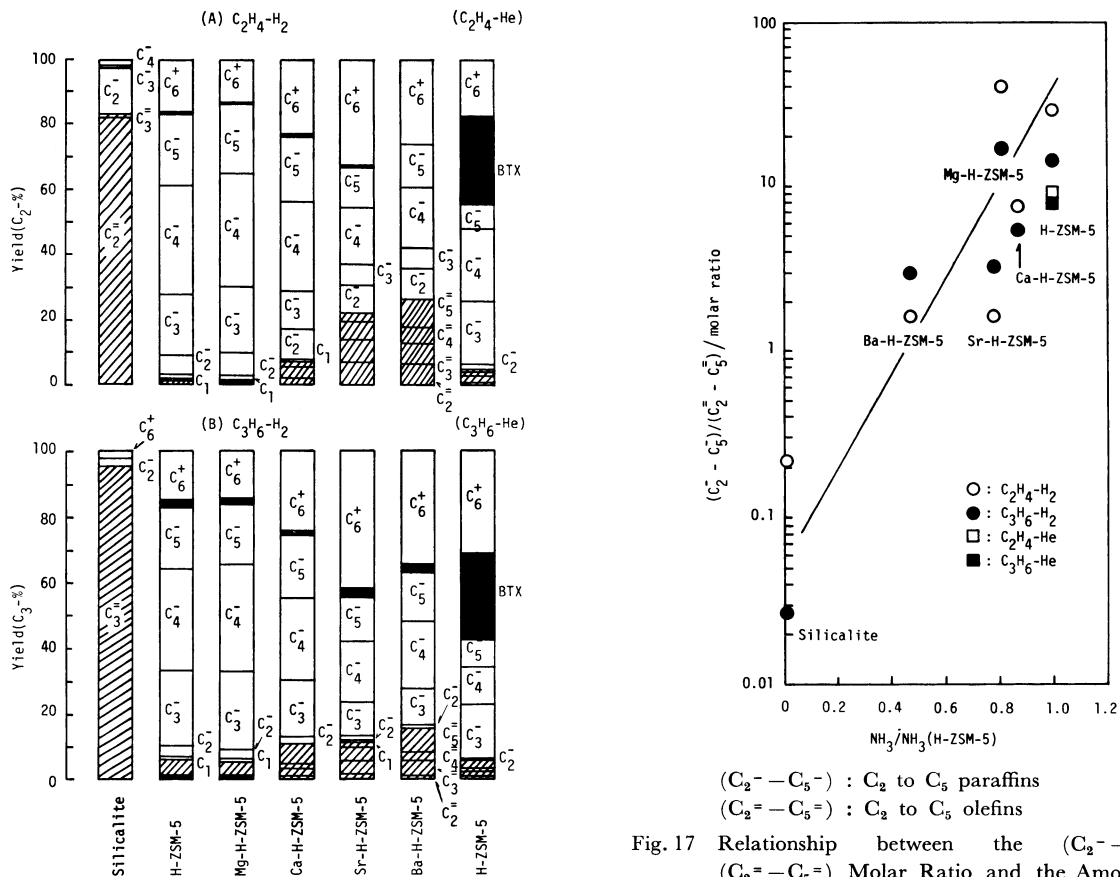
4 において示したように、ゼオライト触媒を用いた合成ガス転化反応では生成物はパラフィン指向であり、ゼオライト触媒の水素化能が示唆された。そこで、このことを明確にするためにエチレンおよびプロピレンを用い H-ZSM-5 触媒のオレ



Reaction conditions :  $T=400^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{SV}=1,000 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}=2$ ,  
 $\text{Zn-Cr/zeolite}=10 \text{ ml}/10 \text{ ml}$ ,  $\text{Zn/Cr}=2$   
 $\circ \triangle \square$  : Ca-H-ZSM-5 (Si/Al=117, Ca/Al=1.63)  
 $\bullet \blacktriangle \blacksquare$  : H-ZSM-5 (Si/Al=119)

Arabic number in Fig. denotes the reaction pressure (kg/cm<sup>2</sup>).

Fig. 15 Effect of Conversion on Product Distribution over Zn-Cr/Zelite Catalysts



Reaction conditions :  $P=40 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=400^{\circ}\text{C}$ ,  
 $\text{SV}=5,000 \text{ h}^{-1}$  ; Shaded parts indicate C<sub>2</sub> to C<sub>5</sub>  
 olefins.

Fig. 16 Olefin Hydrogenation over ZSM-5 Type Zeolite Catalysts Modified with Various Alkaline Earth Metals

$(C_2^- - C_5^-)$  : C<sub>2</sub> to C<sub>5</sub> paraffins  
 $(C_2^= - C_5^=)$  : C<sub>2</sub> to C<sub>5</sub> olefins

Fig. 17 Relationship between the  $(C_2^- - C_5^-) / (C_2^= - C_5^=)$  Molar Ratio and the Amount of Desorbed  $\text{NH}_3$  of Various Catalysts

Table 6 Conversion of Synthesis Gas over Various Isosynthesis Catalyst/Zeolite Catalysts<sup>a)</sup>

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

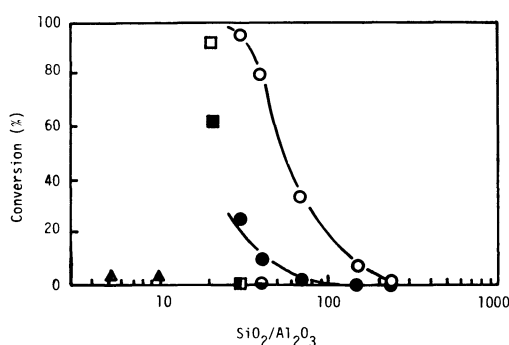
a) Reaction conditions :  $P=40 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=480^\circ\text{C}$ ,  $SV=2,000 \text{ h}^{-1}$

b) Si/Al=119

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

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

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



Reaction conditions :  $P=40 \text{ kg/cm}^2$ ,  $SV=5,000 \text{ h}^{-1}$ ,  $C_6H_6/H_2=3/97$

● : H-ZSM-5 (480°C), ○ : H-ZSM-5 (573°C), ▲ : H-ZSM-34 (480°C), △ : H-Y (480°C), ■ : H-M (480°C), □ : H-M (573°C), ▣ : SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (573°C), ⊙ : H-ZSM-5 (573°C) ( $C_6H_6/He=3/97$ )

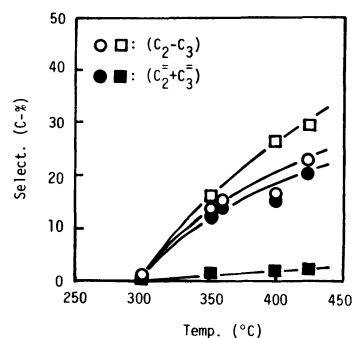
Fig. 18 Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ratio on Hydrocracking of Benzene over Various Zeolite Catalysts

フィン水素化能を詳細に調べた。その結果を **Figs. 16** と **17** に示す。<sup>21)</sup> なお、比較のため水素を除いたオレフィン単独の反応結果も併せて示す。生成物中のオレフィンとパラフィンの割合は触媒系により著しく異なり、オレフィンの割合は、 $H\text{-ZSM-5} \approx Mg\text{-H-ZSM-5} < Ca\text{-H-ZSM-5} < Sr\text{-H-ZSM-5} < Ba\text{-H-ZSM-5}$  の順に増加した。オレフィン単独に比べてオレフィン-水素系ではいずれの触媒においても芳香族の生成は極めて少なく、芳香族生成に伴う水素移行によるパラフィン生成の可能性は極めて少ない。これらの結果は、ゼオライト触媒の酸点上でオレフィンの水素化が進行していること、およびこの水素化能がアルカリ土類金属修飾により抑制されることを示している。

なお、この水素化能はゼオライト触媒に含まれる不純物のためとも考えられるが、以下の実験結果からこの可能性は少ないと思われる。**Fig. 18** には、各種ゼオライト触媒によるベンゼンの水素化分解の結果を示す。<sup>22)</sup> 水素化分解活性は用いたゼオライト触媒の種類および SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比に大きく依存した。H-ZSM-5 触媒は高い分解活性を示したが、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の

Table 7 Characteristics of Various Catalysts

Catalyst	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ratio	BET Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Amount of Fe (wt%)
H-ZSM-5	240	342	0.0065
H-ZSM-5	150	357	0.0057
H-ZSM-5	70	340	0.0093
H-ZSM-5	40	331	0.0063
H-ZSM-5	30	328	0.0033
H-M	20	331	0.0209
H-Y	5.2	453	
H-ZSM-34	10	334	
SiO <sub>2</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32	518	



Reaction conditions :  $P=10 \text{ kg/cm}^2$ ,  $SV=1,000 \text{ h}^{-1}$ ,  $CO/H_2=1$

○ ● : the catalyst prepared from an Fe (II) compound (Fe=2.18 wt%)

□ ■ : the protonated catalyst prepared from Fe(II) and Al compounds (Fe=0.815 wt%, Si/Al=20)

Fig. 19 Results of CO Hydrogenation over Zeolite-based Iron Catalysts

増加すなわち Al 含量の減少とともに転化率は減少した。各 H-ZSM-5 触媒中に含まれる不純物の鉄量は **Table 7** に示したとおり 0.01 wt% であり大きな差はなかった。したがって、この SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の増加に伴う転化率の減少は、H-ZSM-5 触媒の酸量の減少のためであることは明らかであり、このことから H-ZSM-5 触媒の酸点上で反応が進行していることがわかる。

また、**Fig. 19** には、Fe(II) 化合物および Fe(II) と Al

化合物より調製した鉄含有 ZSM-5 型触媒を用いて CO-H<sub>2</sub> 反応を行った結果を示す。<sup>23)</sup> Fe(II) 化合物のみより調製した触媒では生成物はオレフィン指向であったが、Fe(II) と Al 化合物より調製した H 型触媒では逆にパラフィン指向であった。

以上の結果より、ゼオライト触媒が水素化能を有しているのが明らかになった。このことはゼオライト触媒を用いる合成ガスからの低級オレフィン合成ではゼオライト触媒の水素化能を十分考慮して触媒調製を行わなければならないことを示している。

なお、ゼオライト触媒の水素化能を示唆する結果は、Minachev ら<sup>24)</sup>および Anthony ら<sup>25)</sup>によっても報告されている。

以上これらの結果は、通商産業省工業技術院大型プロジェクト「シーワン化学」の研究結果であることを記す。

### References

- 1) Dry, M. E., "Catalysis-Science and Technology", Anderson, J. R., Boudard, M. Ed., 1, 159 (1981), Springer-Verlag.
- 2) Hu, Y. C., *Hydrocarbon Processing*, May, 88 (1983).
- 3) Röper, M., "Catalysis in C<sub>1</sub> Chemistry", Keim, W. Ed., 41 (1983), D. Reidel Publishing Co..
- 4) Japan. Kokai 82 183,316; 183,317; 183,320.
- 5) Ger. Offen 2,518,964; 2,536,488; 2,846,254.
- 6) U. S. 4,159,995.
- 7) Sano, T., Okabe, K., Kohtoku, Y., Shimazaki, Y., Saito, K., Takaya, H., Bando, K., *ZEOLITES*, **5**, 194 (1985).
- 8) Sano, T., Yanagisawa, H., Okabe, K., Okado, H., Hagiwara, H., Yasumoto, Y., Takaya, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 1317 (1985).
- 9) Ger. Offen 2,831,611.
- 10) Japan. Kokai 81 22,623.
- 11) Sano, T., Yanagisawa, H., Saito, K., Okabe, K., Okado, H., Takaya, H., Bando, K., *Appl. Catal.*, **19**, 247 (1985).
- 12) Okabe, K., Sano, T., Saito, K., Hagiwara, H., Araki, M., Shimomura, K., Ogawa, K., Hosoya, T., Takaya, H., Bando, K., *Sekiyu Gakkaishi*, **28**, 148 (1985).
- 13) Sugimoto, M., 11th C<sub>1</sub> Shokubai Kagaku Kenkyukai, Preprint p.23 (1984).
- 14) Chang, C. D., Lang, W. H., Silvestri, A. J., *J. Catal.*, **56**, 268 (1979).
- 15) Yashima, T., Yoshimura, A., Wakushima, Y., Namba, S., Proc. Pan-Pacific Synfuels Conf., vol. 1, p.131 (1982).
- 16) Fujimoto, K., Kudo, Y., Tominaga, H., *J. Catal.*, **87**, 136 (1984).
- 17) Inui, T., *Sekiyu Gakkaishi*, **28**, 279 (1985).
- 18) Okado, H., Hashimoto, K., Kawamura, K., Yamazaki, Y., Takaya, H., C<sub>1</sub> Shokubai Kagaku Symposium, Preprint p. 17 (1985); Japan. Kokai 82 205,839.
- 19) Hagiwara, H., Sano, T., Okado, H., Saito, K., Okabe, K., Hosoya, T., Takaya, H., Bando, K., *Sekiyu Gakkaishi*, **29**, 174 (1986).
- 20) Sano, T., Okabe, K., Shoji, H., Saito, K., Okado, H., Yasumoto, Y., Hagiwara, H., Takaya, H., *Sekiyu Gakkaishi*, **29**, 178 (1986).
- 21) Sano, T., Okabe, K., Shoji, H., Saito, K., Yasumoto, Y., Hagiwara, H., Takaya, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 3371 (1985).
- 22) Sano, T., Shoji, H., Okabe, K., Saito, K., Hagiwara, H., Hosoya, T., Takaya, H., *Sekiyu Gakkaishi*, **29**, 257 (1986).
- 23) Sano, T., Hagiwara, H., Okabe, K., Takaya, H., Okado, H., Saito, K., *Sekiyu Gakkaishi*, **29**, 89 (1986).
- 24) Minachev, Kh. M., Garanin, V. I., Kharlamov, V. V., Isakaya, T. A., *Kinetika i Kataliz*, **13**, 1101 (1972).
- 25) Gadalla, A. M., Chan, T. C., Anthony, R. G., *Int. J. Chem. Kinetics*, **15**, 759 (1983).

### Summary

## Synthesis of Light Olefins from Synthesis Gas Utilizing Zeolite

Tsuneji SANO and Haruo TAKAYA

Catalysis Division, National Chemical Laboratory for Industry  
1-1 Higashi, Yatabe-cho, Tsukuba-gun, Ibaraki 305

Selective synthesis of light olefins (ethylene, propylene) from synthesis gas was studied utilizing various zeolite-based catalysts. (1) New metal/zeolite catalyst : The catalyst was synthesized hydrothermally from zeolite and Fe(II or III) compounds such as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeOOH. **Figure 1** shows scanning electron micrographs of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZSM-5 catalyst. No Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particle was observed in the latter. **Figure 2(b)** shows an X-ray diffraction diagram of this catalyst. The reflections of ZSM-5 and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were observed. Appearance of the diffraction peaks in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are attributed to oxidation of

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in this catalyst by calcination in air. **Figure 3** illustrates X-ray photoelectron spectra of the catalyst before and after grinding. The catalyst before grinding had very weak peaks of iron. By grinding the catalyst, these peaks became very strong, while the silicon peaks did not substantially change. From these results, it is concluded that the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZSM-5 catalyst thus obtained has a unique texture in which Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles are enveloped with ZSM-5 zeolite. The results of conversion of synthesis gas over various metal/zeolite catalysts are given in **Table 1**. (2) Zeolite-based iron catalyst :

The catalyst was prepared using  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  as a source of iron in the same method described above. The synthetic zeolite-based iron catalyst had a well defined crystalline ZSM-5 structure (**Fig. 4**). **Figure 5** shows the results of conversion of synthesis gas over the catalysts. The catalysts prepared from an Fe(II) compound were more active than those prepared from an Fe(III) compound. The  $(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)$  selectivity of the former was lower than that of the latter. In order to elucidate these differences involving the activity and the selectivity, X-ray diffraction patterns of various catalysts were measured (**Fig. 6**). In the case of the catalysts prepared from the Fe(III) compound, the  $d(084)$ -spacing sharply increased with the Fe/Si atomic ratio. On the other hand, in the case of the catalysts prepared from the Fe(II) compound, the spacing remained unchanged. This suggests that only Fe(III) can replace a portion of the silicon atoms in the crystal lattice and that Fe(II) is present in enveloped form with the zeolite. The differences of both the catalytic activity and the product selectivity may be attributed to the amount of iron which does not replace a portion of silicon atoms. (3) Zeolite-based iron catalyst promoted with various transition metals : **Figure 8** shows the results of conversion of synthesis gas over variously promoted zeolite-based iron catalysts (Fe-M-zeolite catalyst, M : promoter). The  $(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)$  selectivity increased over the catalyst promoted with Ti, Mn and Zr, with Ti being the most effective. **Figure 9** illustrates the influence of the second promoter on CO conversion and the selectivity. Addition of V, Mn and Zr to the Fe-Ti-zeolite catalyst increased the  $(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)$  selectivity. The high  $(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)$  selectivity was obtained on the catalyst of Fe : Ti : V (Mn) = 1 : 1 : 1 (**Tables 3 and 4**). (4) Composite catalyst composed of methanol synthesis catalyst and zeolite catalyst : Conversion of synthesis gas to light olefins was carried out in a two-stage system (**Fig. 12**). The  $\text{C}_2$

and  $\text{C}_3$  hydrocarbons produced over H-ZSM-5 catalyst were mainly paraffins. By modifying H-ZSM-5 catalyst with alkaline earth metals, the  $(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)$  selectivity increased in the order : Mg-H-ZSM-5 < Ca-H-ZSM-5 < Sr-H-ZSM-5 < Ba-H-ZSM-5. On the other hand, the  $(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8)$  selectivity hardly depended upon the kinds of the catalysts. This suggests that the catalytic activity of H-ZSM-5 catalyst for olefin hydrogenation decreases by modification with alkaline earth metals. **Figure 13** shows the pressure dependence of the  $(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)$  selectivity. In case of Sr · Ca-modified H-ZSM-5 type zeolite catalyst, the  $(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)$  selectivity of about 63 % was obtained. The maximum  $(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)$  selectivity in **Fig. 12** was plotted against the normalized amount of desorbed  $\text{NH}_3$  above  $350^\circ\text{C}$  of various catalysts [based on that of H-ZSM-5(Si/Al=120)] (**Fig. 14**). Except for Mg-H-ZSM-5 and H-ZSM-5(Si/Al=395), good correlations have been obtained. The maximum  $(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)$  selectivity increased linearly with the decrease in the amount of desorbed  $\text{NH}_3$ . However, in the case of H-ZSM-5 catalyst(Si/Al=395), the maximum  $(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)$  selectivity was the same as that of H-ZSM-5 catalyst(Si/Al=120). It is suggested that the acid property of the alkaline earth metal modified-H-ZSM-5 catalyst differs from that of the conventional H-ZSM-5 catalyst. Based on the above results, the direct synthesis of light olefins from synthesis gas was carried out utilizing the composite catalyst composed of Zn-Cr oxide catalyst (isosynthesis catalyst) and ZSM-5 type catalyst (**Fig. 15, Tables 5 and 6**). When the H-ZSM-5 catalyst was modified with alkaline earth metals, the  $(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)$  selectivity increased. (5) In order to clarify the hydrogenation activity of zeolite catalyst, the hydrogenation of ethylene or propylene (**Figs. 16 and 17**) and the hydrocracking of benzene (**Fig. 18**) were carried out over various zeolite catalysts.

### Keywords

Alkaline earth metal, Composite catalyst, Light olefin, Synthesis gas, Zeolite