

# ジメチルエーテルからの低級オレフィン合成反応における ZSM-5 触媒の反応-再生サイクルの検討

(東北大<sup>\*1</sup>・東北大院工<sup>\*2</sup>・秋田高専<sup>\*3</sup>) 山崎裕一郎<sup>\*1</sup>・小俣光司<sup>\*2</sup>・山田宗慶<sup>\*3</sup>・村松淳司<sup>\*1</sup>

近年のオレフィン需要増加に対応するため、ジメチルエーテル (DME) から低級オレフィン合成する反応が注目されている (図 1, DTO: dimethyl ether to olefin)。この反応を適切に進行させるため、高活性・高選択性の触媒開発が盛んに行なわれてきた。しかしながら、実用化の際に重要となる触媒長寿命化という点に関しては、十分に研究されてきたとは言えない。実際、DTO 反応において用いる触媒はコーク堆積により寿命が短い。そのため、DME 濃度を低下させて DTO 反応に供するが、これではオレフィン収量が低い。そこで、高濃度 DME 下での DTO 反応用触媒の高寿命化が望まれている。

DTO 反应用触媒は ZSM-5 や SAPO-34 が有力視されてきた。その中で比較的耐コーク性が高い ZSM-5 に Ca を中心とした元素を添加することで、我々は触媒寿命とオレフィン選択性を向上させてきた (図 2)。これにより、選択性を低下させることなく触媒寿命を 146 h まで向上させることに成功した。工業化を想定すると未だ短い、堆積したコークを除去して (再生して) 繰り返し触媒を使用できれば有用である。しかし反応-再生を繰り返し評価した報告数は少なく、十分な議論はなされていない。そこで本発表では、まずシンプルなケースにおいて反応-再生サイクルを評価するため、元素無添加 ZSM-5 を DTO 反応-再生サイクルに供し、酸性度と細孔構造の点から再生後の触媒寿命について評価した。

ZSM-5 触媒として JRC-Z5-90H (触媒学会参照触媒, Si/Al=45)を用い、DTO 反応-再生サイクルに供した (図 3)。“1st reaction”の触媒寿命は 110 h であり、転化率が 100%を下回ると速やかに減少した。“2nd reaction”及び“3rd reaction”の触媒寿命はそれぞれ 130 h, 167 h となり、“1st reaction”の寿命より増加した。これらの活性挙動は、過去の報告と大きく異なるため、反応-再生サイクル毎の触媒の状態について詳細に解析したところ、再生後の触媒強酸量の顕著な減少が観察された。それと同時に、マイクロポア表面積の減少が観察された。これらの現象は、H-ZSM-5 を水蒸気に曝露した時と酷似しており、再生後の触媒では、脱 Al が進行していると示唆された。以上より骨格内酸量の減少が触媒寿命を増加させたと考えられる。今後は元素添加 ZSM-5 の改良等で骨格内酸量の制御及び脱 Al を抑制することによって、さらなる長寿命化と反応-再生サイクル時の劣化を抑制した触媒開発に展開出来る。

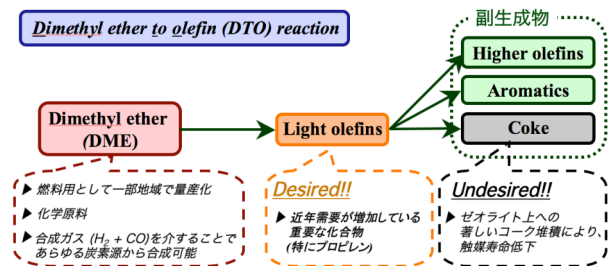


図 1 DTO 反応の概要と特徴

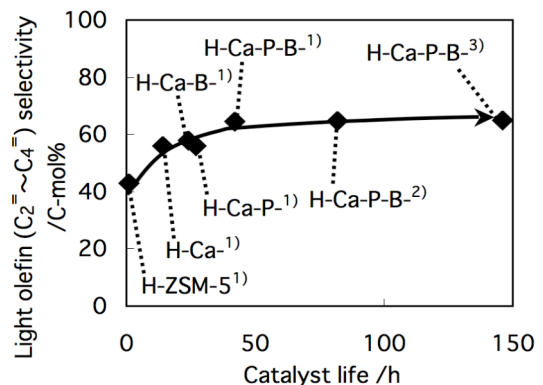


図 2 元素添加による試みと活性の推移

(feed: DME/Ar=9/1 vol./vol.  
反応温度= 1) 550°C, 2) 500°C, 3) 530°C)

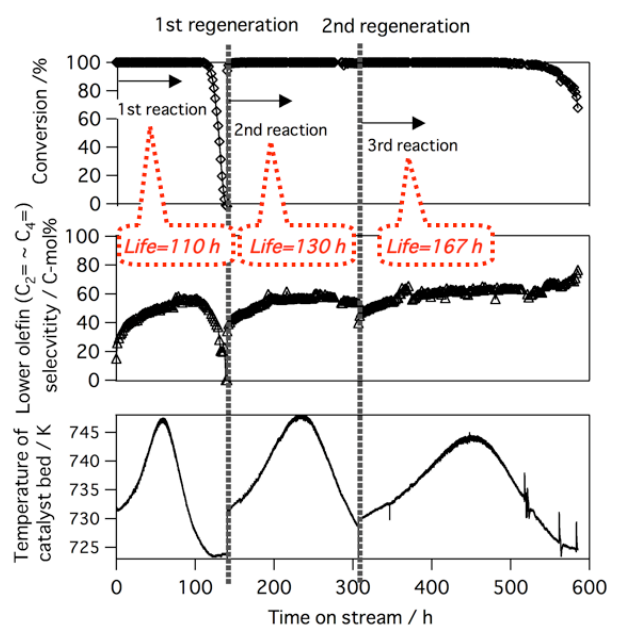


図 3 触媒再生による活性の変化

(catalyst: JRC-Z5-90H, feed: DME,  
reaction condition: 723 K, W/F=5.8 g-cat.・h/mol)