

シリコアルミノリン酸塩ゼオライト SAPO-34 の合成と
低級オレフィン合成反応(阪大院基工) ○ (学) 廣田雄一朗・(学) 村田賢史・
(正) 西山憲和*・(正) 江頭靖幸

1. 緒言

シリコアルミノリン酸塩ゼオライト SAPO-34 は MTO (Methanol to Olefin) 反応において、80%以上という高い低級オレフィン選択性を示すことが知られている。一方で、コーキングによる触媒失活が速く、工業化においては、選択性を維持しつつ触媒寿命を改善することが必要となる。我々はこれまでに、触媒寿命向上の手段として SAPO-34 の微粒子化に取り組み、前駆溶液および合成方法の検討を行い、平均粒子径 75 nm の SAPO-34 ナノ粒子を合成した。SAPO-34 ナノ粒子は、マイクロメートルサイズの粒子と比較し、メタノール転化率 100% の条件下で優れた触媒寿命を示した¹⁾。

今回、MTO 反応の中間生成物であるジメチルエーテル (DME) を原料とし、反応条件 ($W_{\text{cat}}/F_{\text{DME}}$) を変化させ、各条件における DME 反応量 (触媒失活までに反応した DME 量 [mol/g]) を比較することで、反応工学的観点から考察を行った。

2. 実験

2.1. DME 反応量の測定

使用触媒として、これまでに報告している平均粒子径 75 nm、および 800 nm の SAPO-34 を用いた。反応試験は大気圧下、Fixed bed reactor で行い、反応温度を 450°C、反応条件である $W_{\text{cat}}/F_{\text{DME}}$ を 0.31 ~ 14 $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{DME}}^{-1}$ 、DME 分圧を 28 ~ 30 kPa の範囲で行った。なお、 $W_{\text{cat}}/F_{\text{DME}}$ の調整には使用触媒量を変化させることで対応した。

DME 反応量の測定は以下の方法により行った。反応器出口中のヘリウム (キャリアガス)、DME およびプロピレンを四重極型質量分析計 (Q-MASS) により経時変化をとり、DME 転化率が 5% 未満になった時点で、ガスクロマトグラフィー (GC) により DME 転化率を決定した。Q-MASS による経時変化、GC による DME 転化率、反応試験に用いた触媒質量より DME 反応量 [mol/g] を計算した。

2.2. 失活触媒のコーク含有率の測定

上記の実験により失活した SAPO-34 を TG 分析によりコーク含有率を求め、各反応条件における触媒有効係数の比較を行った。なお、コーク含有率は 300°C および 800°C における質量比より計算をした。

3. 結果・考察

計算した DME 反応量を Fig. 1 に示す。 $W_{\text{cat}}/F_{\text{DME}}$ の増加とともに DME 反応量が減少していることを確認したが、75 nm の SAPO-34 は 800 nm の SAPO-34 と比較し、常に 2 倍以上の DME 反応量を示した。一方、TG 分析により求めたコーク含有率は $W_{\text{cat}}/F_{\text{DME}}$ によらずコーク含有率はほぼ一定であることが確認できた (データ不掲載)。MTO 反応は、メタノールから、DME、低級炭化水素、コークへと反応が進行する逐次反応であり、反応場とコーク堆積場が同じである。以上のことより、今回得られた結果は、 $W_{\text{cat}}/F_{\text{DME}}$ によらず触媒有効係数が等しいことを意味する。

反応条件によらず触媒有効係数が等しいにも関わらず、高 $W_{\text{cat}}/F_{\text{DME}}$ 条件における DME 反応量が減少した要因として、反応器後方の触媒が、反応器前方で生成した炭化水素により被毒されていることが考えられる。

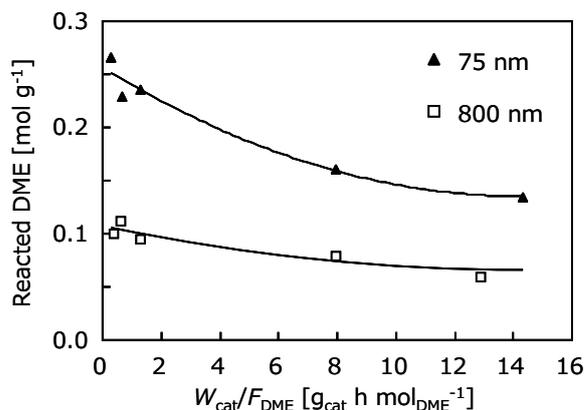


Fig. 1 The amount of reacted DME over SAPO-34

4. 結言

今回、様々な $W_{\text{cat}}/F_{\text{DME}}$ 条件で触媒活性の比較を行った。高 $W_{\text{cat}}/F_{\text{DME}}$ 条件において DME 反応量の減少を確認したが、異なる粒子径の SAPO-34 の DME 反応量の差は転化率に関わらず、常に 2 倍以上であった。

* TEL & FAX : 06-6850-6256

E-mail : nisiyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp

1) 廣田雄一朗ら 化学工学会 第 74 年会