

Table 1 ZIF-8 (Sigma-Aldrich 社製) の製品情報

組成式	$C_8H_{12}N_4Zn$
最大比表面積	1813 m^2/g
細孔容積	0.636 cm^3/g

【結果および考察】

1. ZIF-8 の熱安定性の評価

ZIF-8 の熱安定性を評価するために、熱重量分析(TG)を行った。測定温度 30-700°C, 昇温速度 5 °C/min で分析を行った。その結果を Fig. 2 に示す。TG 結果より、分解温度は約 472°Cであり、少なくとも 400°Cまでの熱安定性があることが明らかとなった。

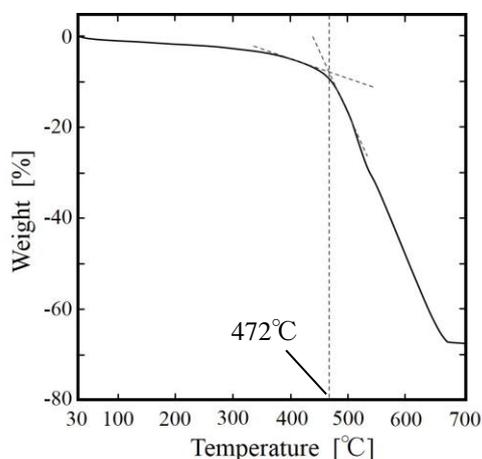


Fig. 2 TG curve of ZIF-8

2. メタノールの転換反応

メタノールの転換反応における ZIF-8 の触媒効果の確認を行うため、無触媒、反応温度 400°Cと触媒存在下、反応温度 350 および 400°C, 反応時間 180 min でのプロピレン収量の比較を行った。無触媒および 350°Cの条件では、プロピレンの生成は確認できなかったが、400°Cの条件においてプロピレンの生成が確認され、収量 0.93×10^{-8} mol/min であった。次に、反応温度 400°Cでの C_1 - C_3 炭化水素収量の経時変化(10-180 min)を評価した。得られた各成分の経時変化を Fig. 3 に示す。反応時間と共に各成分の生成速度は総じて増加する傾向を示した。特にメタンが比較的高い収量を示し、反応時間 180 min におけるメタン生成速度が 32×10^{-8} mol/min であったのに対し、プロピレンは 0.93×10^{-8} mol/min にと

どまった。また、エチレン、エタンおよびプロパンがプロピレンと同程度の生成速度を示した。反応後の触媒の状態を確認したところ反応開始前の白色から黒色へ変化し、触媒表面に吸着した化学種が過度に脱水素され、析出炭素を形成していることが推測された。

一般的に MTO(Methanol to Olefin)プロセスでは、メタノールから脱水をとめない形成された表面吸着種が反応の key 物質となると考えられている(hydrocarbon-pool mechanism)。また、プロピレン選択性の向上には、触媒の酸点の濃度および強度が依存していることが報告されている²⁾。今後、有機リンカーの修飾や金属触媒の担持により、触媒と表面化学種との相互作用の強さを制御することで、プロピレン選択性の向上をはかりたいと考えている。

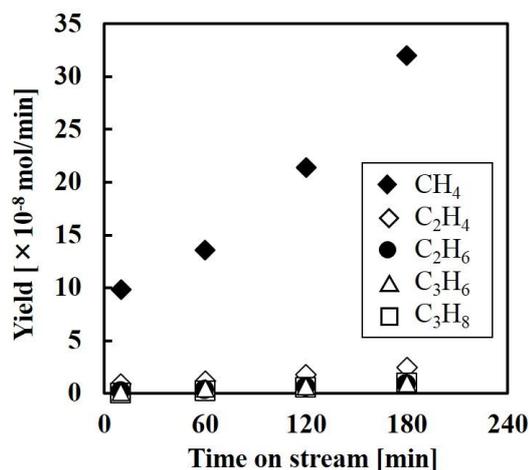


Fig. 3 Yield of C_1 - C_3 hydrocarbons versus the time on stream

【参考文献】

- 1) M. Ghavipour, *et al.*, *J. Natural Gas Sci. Eng.* **21** (2014) 532-539.
- 2) J. Liu, *et al.*, *Cat. Comm.*, **10** (11) (2009) 1506-1509.
- 3) N. Hadi, *et al.*, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **28** (1) (2014) 53-63.
- 4) M. Zhu, *et al.*, *Cat. Comm.*, **32** (2013) 36-40.
- 5) J. S. Jung, *et al.*, *Appl. Catal. A.*, **288** (2005) 149-157.