

## MTP プロセスに向けた金属担持 ZIF-8 の調製

日大生産工(院) ○舛井 慎之介

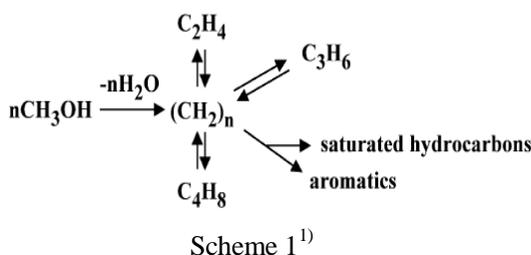
日大生産工 岡田 昌樹

日大生産工 佐藤 敏幸

日大生産工 日秋 俊彦

### 1 緒言

種々の化学品の基礎原料であるエチレンやプロピレン等の低級オレフィンには主にナフサのクラッキングにより生産されている。しかし、近年のシェールガスの普及によりシェールガスの随伴ガスであるエタンを原料としたエチレンの製造が盛んに行われるようになり、エチレンとプロピレンの需給バランスが問題となっている。そのため天然ガス由来の合成ガスから生産されるメタノールを原料としたプロピレン製造、Methanol to Propylene (MTP) プロセス (Scheme 1) が注目されている。



ここで、MTPプロセスを経済的に成立させるためには、高活性な触媒の開発が不可欠であり、固体酸性と形状選択性の協奏的機能を持つゼオライト (ZSM-5, SAPO-34など) が主に研究対象として用いられてきた。特に合成ゼオライトの一つであるSAPO-34はその細孔径 (0.38 nm) に起因してプロピレンに対する高い選択率 (40~55%) が得られたと報告されている<sup>2,3)</sup>。

一方、ゼオライトに代わる触媒として、細孔構造に対する高い設計性を有する金属-有機骨格体 (Metal-Organic Framework : MOF) が注目されている。

MOFは、金属イオンと有機配位子から構成され、ナノサイズの規則正しい細孔を有する多孔性材料である。また、金属イオンと有機配位子の組み合わせを選択することで、細孔径や耐水性などの多孔性材料としての機能を比較的容易に設計することが可能である。このような

デザイン性を有するMOFは、ガス貯蔵、ガス分離、触媒反応などの様々な分野への応用が研究されている。特に、触媒としての利用では、細孔による形状選択性や金属の担持などにより新たな触媒活性点の付与や転化率および選択率の向上が期待されている。

そこで本研究では、SAPO-34と同程度の細孔径を有するZIF-8 (細孔径 : 0.34 nm) のMTPプロセス用触媒としての可能性を評価した結果について報告する。

### 2. 実験装置および方法

#### 2.1 実験装置

本研究で用いた回分式反応器をFig.1に示す。反応器としてSUS316製1/2 inchパイプ (内径 4.25 mm, 内容積 約16 cm<sup>3</sup>) を用い、加熱には電気管状炉を使用した。

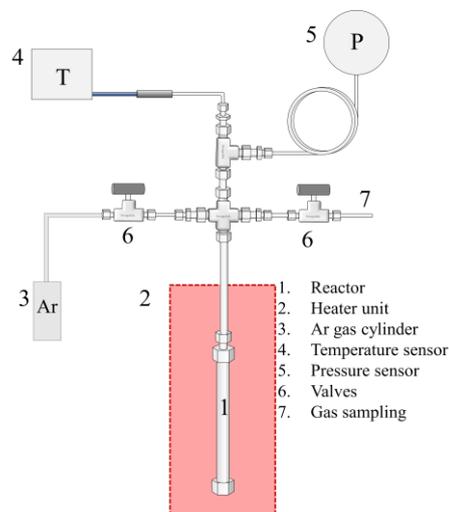


Fig.1 回分式反応器

#### 2.2 MTP反応

触媒には、Sigma-Aldrich社製のZIF-8を用いた。反応はメタノール1.0 mlと触媒 0.010 gを入れ、脱気処理後、0.5 MPaのアルゴンガスを充填し、所定温度 (300, 350, 400°C) に加熱す

### Preparation of metal supported ZIF-8 for MTP process

Shinnosuke MASUI, Masaki OKADA, Toshiyuki SATO, Toshihiko HIAKI

ることで開始した。所定の反応時間経過後、反応器を水浴に浸すことで反応を停止させた。反応にともない発生した気体成分はサンプリングバックを用いて、液体生成物はエタノール10 mLを用いて回収した。回収した気体成分は、GC-TCDおよびGC-FIDにより定性・定量を行い、液体成分は内部標準物質として1-プロパノール0.365 gを添加し、GC-FIDにて定性・定量を行った。実験に使用した触媒は、80 °Cの乾燥機内で乾燥し、粉末X線回析 (XRD, BRUKER AXS社製, D2 ADVANCE X線源 :  $\text{Cu}\alpha$  (1.541 Å)) により、結晶構造の変化を評価した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 MTP反応

ZIF-8の熱安定性を評価するために、熱重量分析 (TG) を行なった。その結果、ZIF-8の分解温度は約470 °Cであることが明らかとなった。そこで、本研究におけるMTP反応の反応温度の上限を400 °Cに設定した。

MTP反応におけるZIF-8自体の触媒活性を確認するために、200 °Cから400 °Cの反応温度の範囲において無触媒との間で比較を行った。得られた反応温度とメタノール転化率の関係をFig.2に示す。無触媒では、400 °Cの条件において、約10%の転化率を示したのに対し、触媒存在下では、350 °Cで約10%、400 °Cで約52%の転化率が得られた。しかし、触媒存在下400 °Cでの反応以外では、プロピレンの生成は確認されず、また、触媒存在下400 °Cの条件においても、プロピレンの生成量は $9.0 \times 10^{-7}$  molにとどまった。ここで触媒存在下400 °Cでの生成物分布に注目すると、プロピレン以外に一酸化炭素、メタン、二酸化炭素、エタン、エチレン、プロパンの生成が確認された。また、反応後の触媒および反応器に炭素析出が確認された。相当量のメタンならびに析出炭素が確認されたことは、メタノールの分解反応が進行していることが明らかとなった。一方、得られた生成物のうちC2以上の炭化水素の生成量をFig.3に示す。エチレンやプロピレンといった低級オレフィン類が、対応する飽和な炭化水素に比べて多く得られており、触媒表面での $\text{CH}_2$ 種間の反応が優位に進行していることが確認された。

#### 3.2 MTP反応前後でのZIF-8の構造変化

プロピレン生成が確認された400 °Cでの反応前後のZIF-8の構造変化をXRDにより評価した。反応後の測定データでは、回折線強度の低下ならびにZnOに由来する回折パターンの出

現を確認された。このことからZIF-8が反応過程で部分的に分解していることが示唆された。

一連の結果より、MTP反応の触媒にZIF-8を用いた場合、主に熱分解によると考えられるプロピレン生成が確認された。同時に炭素析出やメタン生成が確認され、触媒としてZIF-8を単独で用いた場合にはMTPプロセス用の触媒として十分な性能を得ることが難しいことが明らかとなった。そこで現在、ZIF-8への金属担持ならびに助触媒としての機能を有する金属を添加したバイメタル系の触媒の調製を計画し検討を行なっている。

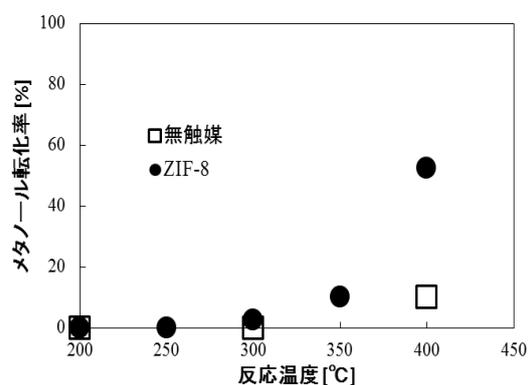


Fig.2 各反応温度でのメタノール転化率

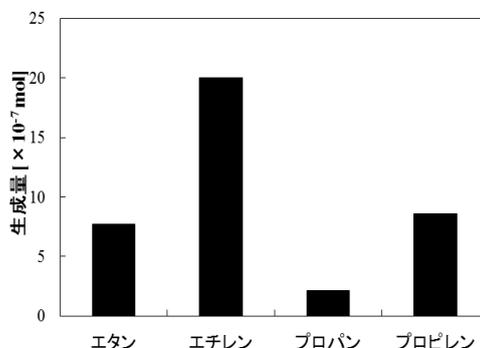


Fig.3 MTP反応における炭化水素生成物分布

#### 引用文献

- 1) J. F. Haw, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, 5431–5441.
- 2) M. Ghavipour, *et al.*, *J. Natural Gas Eng.* **2014**, *21*, 532-539.
- 3) J. Liu, *et al.*, *Cat. Comm.*, **2009**, *10* (11), 1506-1509.