

《 解 説 》

ゼオライト触媒によるバイオエタノールからの
低級オレフィン合成反応

高橋 厚, 藤谷 忠博

独立行政法人産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門 固体触媒グループ

バイオエタノールからポリプロピレンなどのポリマー原料となるプロピレンを製造するための高性能触媒の開発を目的とし、ZSM-5上でのエタノールからのプロピレン合成における反応特性および反応メカニズムについて検討を行った。ZSM-5は、比較的高い選択率でプロピレンを生成するが、Si/Al₂比によって生成物分布は異なるため、適度な酸密度の制御が必要であることが分かった。ZSM-5上では、エタノールは脱水反応によりエチレンへと転換し、その後、エチレンが直接プロピレンに転換していることを見出した。また、生成したプロピレン、ブテンは芳香族炭化水素へと逐次的に反応する。一方、ZSM-5上では、プロピレン生成活性は時間とともに著しく低下する。これは、エタノールの脱水反応で生成する水によってZSM-5骨格中の脱アルミニウムが進行するためである。この活性劣化抑制を目的として種々の金属種による修飾を検討したところ、リン修飾することにより水による脱アルミニウムを著しく抑制することで、耐久性が顕著に向上した触媒の調製が可能となった。

キーワード: プロピレン, エタノール, ZSM-5, 脱アルミニウム, リン修飾

1. はじめに

石油はオイルリファイナリーと呼ばれる精製工程を経て、ガソリンや軽油などの燃料、プラスチックや合成繊維などの化学製品として利用されてきた。しかし、化石資源由来の二酸化炭素を減らす目的や、燃料や化学原料を限られた地域の国に大きく依存してしまうことに対する不安から、地球上に豊富に存在するバイオマス資源を燃料や化成品原料に変換する技術、すなわちバイオリファイナリーに注目が集まっている。生分解性プラスチックとして有名なポリ乳酸、ガソリン代替燃料のバイオエタノールもバイオリファイナリーによって生産されている。

バイオリファイナリーの仕組みは、まず、糖化と

呼ばれる工程でバイオマスをグルコースやキシロースといった単糖類(糖の最小単位)にする。これを酵母などの微生物に発酵させることで、エタノールやプロパノールができる。バイオリファイナリーでは、触媒反応などを活用してこれらの物質を従来の化学プロセスで反応させることで、石油から得られた最終生成物と同じものを得ることができる。

サトウキビやトウモロコシなどの食料を原料にする場合は、糖化は容易なのだが、食糧との競合を避けるために、草や木などのセルロース系バイオマスの利用が求められている。食糧と競合しないセルロース系バイオマス原料を化学原料に転換することは、産業の国際競争力の観点からも今後きわめて重要な課題となっている。2008年3月に策定された「バイオ燃料技術革新計画」¹⁾では、セルロース系バイオエタノールを40円/ℓで製造する技術の開発とともに、バイオエタノールの燃料以外の高付加価値製品への展開として特に市場からの強い要求があるバイオプロピレンの製造技術開発が示されている。

我々は、食糧と競合しないセルロースから得られ

受理日: 2010年9月30日

〒305-8569 つくば市小野川16-1 産総研つくば西
独立行政法人産業技術総合研究所・環境化学技術研究部門・固体触媒グループ

E-mail: t-fujitani@aist.go.jp

る粗留バイオエタノール（純度約90%）を原料とし、化学変換によってポリプロピレンなどのポリマー原料となるプロピレンを製造するための高性能触媒とともに、分離・精製などの要素技術を開発して世界に先駆けてコスト競争力のあるプロセスを提案することを目的としている。具体的には、植物によって固定化された二酸化炭素からバイオプロセスによって製造された低コストバイオエタノールを原料として、高性能触媒を用いた化学変換プロセスによってプロピレンを製造する。製造したプロピレンは重合し、ポリプロピレン材料として各種製品に使用可能となる。汎用樹脂であるポリプロピレンをカーボンニュートラル化することで二酸化炭素ガスの発生を抑制し、さらに、製品が使用される間、炭素は製品中に固定される効果もある。

セルロース系バイオエタノールを原料としてプロピレンを生産する技術については、既存触媒を用いることで、エタノールの脱水によりエチレンを製造し、次いで重合により製造したブテンとエチレンのメタセシス反応を経由すればプロピレンを製造することも可能である。しかしながら、製造が多工程になるためコスト競争力の観点から、エタノールを直接プロピレンに高選択率、高収率で変換する高性能な触媒開発が求められている。

エタノールからプロピレンを合成する反応では、エタノールからエチレンへの脱水反応が起き、その後、エチレンが重合、増炭を含む反応過程を経てプロピレンが生成すると考えられる。従って、これらの反応には固体酸を有するゼオライトが有望であると考えられる。ゼオライトの中でも、8員環のチャバサイト系（アルミノシリケート及びシリコアルミノフォスフェート）あるいは10員環のZSM-5、ZSM-11などが、エタノールからプロピレンを合成できることから有力な触媒として報告されている。

8員環細孔（0.3～0.4 nm）を有するエリオナイト（ERI）、オフレイタイト（OFF）、チャバサイト（CHA）、レピナイト（LEV）およびシリコアルミノフォスフェート（SAPO-34）に代表される小細孔径型ゼオライトは、これまでメタノールから低級オレフィンを選択的に合成する触媒として知られていた。近年、これら8員環ゼオライトがエタノールからのプロピレン合成にも有効であることが報告されている²⁻⁴⁾。馬場らはSAPO-34を用いてエタノール転換

反応を行い、50%以上のプロピレン収率が得られることを報告している²⁾。また、佐野らは、LEVを用いた反応において高いプロピレン収率が得られることを明らかにしている³⁾。さらに、CHAも高選択率でプロピレンを合成できることを見いだしている⁴⁾。これら8員環ゼオライトによる反応の特徴は、C5以上の炭化水素がほとんど生成しない点で、結果として高選択率でプロピレンを合成することができる。これは、プロピレンの分子径とほぼ同じ細孔径による分子ふるい効果によるものと考えられている。しかし、8員環ゼオライトでは炭素質の析出により活性は反応と同時に著しく低下する。そのため、現在、炭素質生成の抑制を目的とした高シリカ化と酸強度の制御、加えて、ゼオライト骨格構造の一部の他元素による置換、異種金属酸化物による修飾などによる検討がなされている。一方、活性劣化した触媒を酸素焼成により再生処理を行った場合、エタノール転化率およびプロピレン選択率を復元することができる。すなわち、8員環ゼオライト触媒は、永久に活性を失うものではなく、反応-再生サイクルを組み合わせた反応方式を工夫することで実用化につながる可能性がある。

10員環細孔（0.5～0.6 nm）を有するZSM-5およびZSM-11に代表される中細孔径型ゼオライト触媒は、メタノールからの低級オレフィン合成に関して1970から80年代にかけて積極的に研究が行われ、優れた活性を示すことが報告されている⁵⁻⁷⁾。CaやSr等のアルカリ土類金属でZSM-5の表面酸点を制御することで、メタノールからのプロピレン選択率が飛躍的に向上する⁵⁾。10員環ゼオライトの場合にも、反応中における炭素質析出が問題となるが、Exxon Mobil社は、ZSM-11ゼオライトのシリカ/アルミナ比を高くすることにより、炭素質析出、芳香族化合物生成を抑制している。エタノールからの炭化水素合成については、現在のところ主に芳香族ならびに液状炭化水素の生成を目的としたものが多い。その代表例をいくつか紹介する。Makarfiらは、Si/Al₂比の異なるZSM-5を用いてエタノールの転換反応を行い生成物分布の違いについて検討している⁸⁾。Si/Al₂比の増加に伴い芳香族が減少するがC₃生成物（プロピレン+プロパン）の収率には最適なSi/Al₂比が存在し、Si/Al₂ = 100で約30%のC₃生成物の収率が得られることを示している。また、Aguayoらは、

H-ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 48$) 上におけるエタノール転換反応の耐久性におよぼす温度の影響について検討を行っており、400 °C以下での劣化は炭素析出によるものであり、再生により活性が元に戻る一方、450 °C以上では脱アルミニウムによる不可逆な活性劣化が進行することを報告している⁹⁾。Calsavaraらは、Fe修飾ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 41$) によるエタノール転換反応に関してFeの修飾により目的物である芳香族の選択率は減少するが、活性寿命は延びることを示している¹⁰⁾。村田らは、同じくFe修飾ZSM-5の検討を行い、鉄が芳香族あるいはパラフィンの生成を抑制する働きを持つことを報告している¹¹⁾。一方、低級オレフィン合成を目的とした研究では、村田らが、ZSM-5触媒へのWならびにLaの修飾効果について、WとLaを共に添加した場合に初期プロピレン収率が450 °Cで30%得られることを報告している¹²⁾。佐野らは、エタノール転換反応においてもメタノールの場合と同様にプロピレン生成にはアルカリ土類金属の添加が有効であり、特にZSM-5触媒へのSrの添加がプロピレン収率向上のみならず耐久性向上にもつながることを報告している¹³⁾。

しかしながら、得られているプロピレン収率ならびに耐久性については実用化性能を獲得するには至っていない。また、プロセス開発の指針となる統計的な動力学的数据やプロピレン合成の反応機構等の詳細については十分には明らかになっていない。

2. ZSM-5触媒によるエタノールからのプロピレン合成活性

エタノールからプロピレンを高選択率で生産するプロセスを開発するため、ゼオライトを用いてエタノールの転換反応における基礎的な反応特性を検討した。表1には、種々のゼオライト触媒上での400 °Cにおけるエタノール転換反応の結果を示す。ここではZSM-5以外にも、同じく10員環のフェリエライト (FER), また12員環であるベータ (BEA), モルデナイト (MOR), Y型ゼオライトについても検討した。表中の収率は炭素基準 (C-%) で示した。FER, BEA, MOR, Yではエチレンの生成が認められ、これらのゼオライト上では、エタノールの脱水反応のみが進行することがわかった。一方、ZSM-5はエチレンに加えてプロピレン、ブテンの生成が観察され、ZSM-5上では、プロピレンを効果的に合

表1 種々のゼオライト上におけるエタノール転換反応活性。

Catalyst (Si/Al ₂)	EtOH conv. (%)	Yield (C-%)					
		C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	others
H-FER(55)	100	96.9	0	0	0	0	0
H-BEA(75)	100	99.6	0	0	0	0	0
H-MOR(20)	98	89.2	0	0	0	0	7.3
H-Y(5.6)	98	94.1	0	0	0	0	3.9
H-ZSM-5(80)	100	27.4	0.3	15.7	3.3	23.4	29.9

Temperature: 400 °C, W/F = 0.003 g/ml/min, C₂H₅OH concentration: 20%.

表2 ZSM-5上でのエタノール転換反応における生成物分布。

Si/Al ₂ ratio	Yield (C-%)						
	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	≥C ₅
30	25.9	1.4	23.5	7.4	14.0	10.2	17.4
80	41.6	0.0	27.1	5.8	13.2	4.7	7.0
280	96.9	0.0	1.6	0.0	0.7	0.0	0.0

Temperature : 500 °C, W/F = 0.0025 g/ml/min, C₂H₅OH concentration : 50%.

成できることを確認した。

ZSM-5のエタノール転換反応活性におよぼすSi/Al₂比の影響を検討した。表2には、Si/Al₂比が30, 80, 280のH-ZSM-5上での500 °Cのエタノール転換反応における生成物分布を示す。Si/Al₂比30の場合にはプロピレンが23 %得られているもののC₅以上の炭化水素の生成も顕著である。C₅以上の炭化水素の内容は、約8割がC₆-C₈芳香族であった。Si/Al₂比を80とした場合では、30の場合と比べてエチレンおよびプロピレン収率が増加したが、C₅以上炭化水素とパラフィン収率は低下した。Si/Al₂比を280とした場合ではエチレンのみの生成が観察された。プロピレン収率は、Si/Al₂比80の場合に最も高くなり、この傾向は前述したMakarfiらの結果の傾向と同様であった。

一方、ZSM-5上でのメタノールの転換反応におけるSi/Al₂比の影響についてこれまでいくつかの研究が報告されている。Wuらは、450 °CでのZSM-5上でのメタノール転換反応において、Si/Al₂比を70-1600の範囲で生成物分布を調べた結果、Si/Al₂比の増加とともにC₂-C₄のオレフィン収率が増加することを報告している⁶⁾。また、Changらは、Si/Al₂比が70, 142, 500, 1670のZSM-5を用いて500 °Cでの

メタノール転換反応を行った場合にSi/Al₂比が500で最も高いプロピレン収率が得られたことを報告している⁷⁾。すなわち、ZSM-5上でのメタノール転換反応では、エタノールの場合よりも高いSi/Al₂比の触媒がプロピレン生成に適している。我々も同様の検討を行ったが、Si/Al₂比を30, 80, 280のZSM-5を用いたメタノール転換反応では、最も高いプロピレン収率はSi/Al₂比が280において得られている。この結果は、エタノールとメタノールの転換反応においてはプロピレン生成に適したZSM-5の酸特性が大きく異なることを示しており、ZSM-5上におけるエタノールからのプロピレン合成の反応メカニズムがメタノールの場合とは異なっていることが推察される。これまでに、ZSM-5上でのメタノールからオレフィンへの転換反応のメカニズムは長く研究が行われており、メチレーションメカニズム¹⁴⁾や炭化水素プールメカニズム¹⁵⁾が報告されている。しかし、エタノールの転換反応における反応メカニズムは未だ不明点が多い。そこで、我々は、ZSM-5上でのエタノールからのプロピレン合成における反応メカニズムの検討を行った。

3. ZSM-5上でのエタノール転換反応における反応メカニズム

ZSM-5上でのエタノール転換反応における反応メカニズムを検討するため、反応生成物分布に対する接触時間の影響を検討した。図1にその結果を示す。熱平衡の支配を受けないことを考慮し、反応温度は400℃とした。接触時間が短い場合ではエチレンが主生成物となっている。これは、ZSM-5上でのエタノールの脱水反応が非常に速いことを示している。接触時間の増加と共にエチレン収率は低下する。一方、プロピレン、ブテン収率が增加する。プロピレン、ブテンの収率は、接触時間が $2.5 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cc}^{-1} \cdot \text{min}$ 付近で最大となり、その後低下する。一方、プロパン・ブタンのパラフィン類の収率は接触時間の増加と共に増加する。C5以上の炭化水素（芳香族）は接触時間の増加と共に増加している。これらの結果から、ZSM-5上ではエタノールは始めに脱水反応によってエチレンに転換し、その後、エチレンがオレフィンへと転換する。さらに、オレフィンは逐次的に芳香族またはパラフィンへと転換したと考えられる。

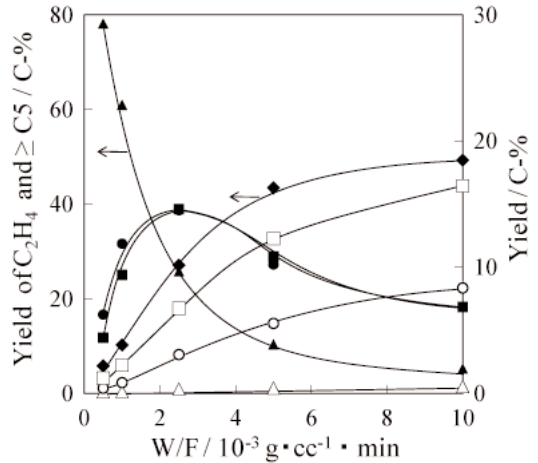


図1 H-ZSM-5 (Si/Al₂=80) 上でのエタノール転換反応における生成物収率におよぼす接触時間の影響: ▲ エチレン, △ エタン, ● プロピレン, ○ プロパン, ■ ブテン, □ ブタン, ◆ C5以上の炭化水素。

ZSM-5上でのエタノール転換反応においてエチレンが中間体であることを確認するためにエチレンを原料として反応を行ったところ、W/Fに対する反応生成物の分布は、図1で示したエタノール原料の結果と良好に一致した。これにより、ZSM-5上でのエタノール転換反応においては、エチレンが中間体であることが確認できたので、これ以降の詳細な反応メカニズムの検討には、エチレンを原料として使用した。図2に反応を非常に短い接触時間の条件で行い、反応初期における生成物分布を調べた結果を示す。反応初期においては、プロピレンとブテンのみの生成が確認され、また、プロピレン、ブテンの各収率と接触時間の関係は原点を通る直線となっていることがわかった。一方、C5, C6オレフィン初期では見られず、誘導期が存在することが観察された。また、芳香族ならびにパラフィン類は、この条件下では全く生成しないことが分かる。反応初期の段階で、プロピレンやブテンの生成が確認できたことから、我々は、ZSM-5上ではエチレンが直接プロピレンとブテンに転換していると考えた。

エチレンからのブテンの生成については固体酸触媒であるZSM-5上においてはエチレン2量化で進行していることが容易に推察できる。しかしながら、プロピレンがどのようにして直接エチレンから生成されるかについては不明である。ゼオライト上での

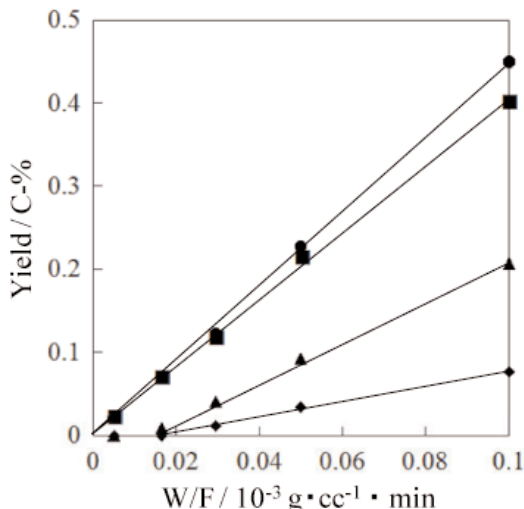


図2 H-ZSM-5 (Si/Al₂=80) 上でのエチレン転換反応の反応初期における生成物収率：● プロピレン，■ ブテン，▲ C5 オレフィン，◆ C6 オレフィン。

エチレンからプロピレン生成機構については、今までにいくつかの報告がある。馬場らは、SAPO-34 上でのエチレン転換反応を検討し、この中でエチレンは3量化しヘキセンとなった後にベータ解裂によってプロピレンが生成することを報告している²⁾。さらに、村田らも ZSM-5 上で同様の反応機構でプロピレンが生成していると提案している¹²⁾。Wang らは、ZSM-5 上におけるエチレン存在下での IR 観察の結果から、エチレンが重合して polyenic 種((CH=CH-)_n)が生成し、これが分解することでプロピレンが生成することを提案している¹⁶⁾。このメカニズムは先に示したヘキセン経由と同様と考えられる。一方、Corma らは、量子化学計算から、ゼオライト上でエチレンとエタンが存在する場合に C-ブトニウムイオンを介することでプロピレンが生成すると提案している¹⁷⁾。しかし、我々の結果は、プロピレンが誘導期を持たずに反応初期から生成していることを示しているため、中間体が存在するメカニズムでは説明できない。Beran らは、ZSM-5 上では酸点上の OH 基とエチレン分子で形成される π 錯体が安定に存在するためにエチレンの二重結合が弱まることを報告している^{18,19)}。現在のところ、我々はこの π 錯体からカルベン種中間体が生成し、この反応中間体とエチレンが反応してプロピレンが直接合成されたと考え詳細な検討を行っている。

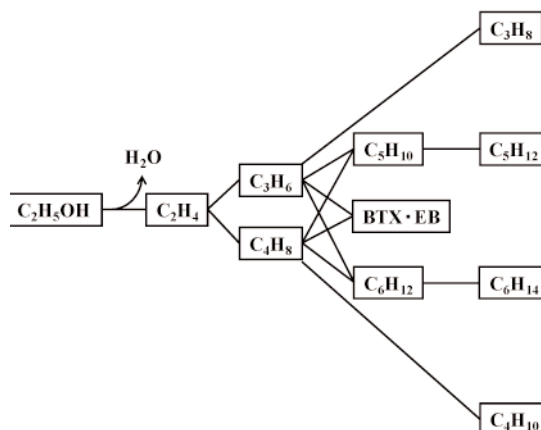


図3 H-ZSM-5 上でのエタノール転換反応メカニズム。

以上のことから、我々は ZSM-5 からのエタノール転換反応メカニズムは図3に示すように進行していると考えている。エタノールは脱水してエチレンが生成する。エチレンは直接プロピレンならびにブテンへと変換する。次にプロピレンあるいはブテンはエチレンとの逐次反応で C5, C6 オレフィンが生成する。C6-C8 芳香族と水素はプロピレンあるいはブテンもしくはプロピレンとブテンの環化脱水素反応で生成する。この際副生した水素がオレフィンと反応することでパラフィンが生成する。

ここで、前述したように、ゼオライト上でのメタノールからオレフィンへの転換反応のメカニズムではメチレーションメカニズムあるいは炭化水素プールメカニズムで進行していると考えられている^{14,15)}。これは、我々が考えているエチレンからプロピレンの直接合成とは明らかに異なっている。従って、エタノールからプロピレン生成に適した ZSM-5 触媒を開発するためには、メタノールの場合やこれまで報告されてきたメカニズムのようにオリゴマー化を促進することよりもむしろ、プロピレン、ブテン以降の反応の進行を抑制することが重要であると考えられる。そのためには、ZSM-5 表面上での酸密度の精密制御、細孔径の最適化やナノ粒子化等が必要と考え現在検討中である。

4. ZSM-5 触媒のエタノール転換反応における耐久性向上

エタノールからのプロピレン生産プロセスを開発

するためには、ZSM-5の耐久性も非常に重要な問題となる。ここでは、エタノール転換反応におけるZSM-5の耐久性向上について検討した結果を示す。温度を400℃から500℃まで変えて活性の経時変化を調べた結果、500℃以上の反応温度では、急激な活性劣化が確認された。すなわち、Aguayoらも報告しているように、エタノール脱水反応により生成した水によりZSM-5の脱アルミニウムが進行したと考えられた。水による脱アルミニウムが進行するかを確認するため、エタノール原料とエチレン原料の場合ならびにエチレンに水を加えた場合との比較を行った。結果を図4に示すが、エタノール原料では10時間でプロピレン生成活性はほぼ消失した。一方、エチレン原料の場合では活性の低下はほとんどみられなかった。エチレンに水を加えた場合には、活性が時間とともに低下し、エタノール転換反応の場合と同じ水が存在する条件(33%)では、活性劣化の状態は、エタノール転換反応の場合とほぼ同様となった。反応後の触媒を ^{27}Al -NMRを用いてゼオライト骨格中の四配位アルミニウム量を調べた結果を図5に示す。エチレン反応では反応前と比較してアルミニウム濃度の低下はほとんど見られない。一方、水を加えた反応とエタノール反応の場合ではアルミニウム濃度が低下していることが分かる。従って、ZSM-5上でのエタノール転換反応においては、脱水反応によって副生する水が脱アルミを促進し、活性劣化の原因となっている。

ZSM-5の耐久性向上を目的として種々の金属種による修飾を検討した。その結果、 Zr^{20} 、 Ti^{20} 、 P^{21} の修飾により耐久性が向上し、かつプロピレン選択性も向上することが確認された。特にP修飾はその効果が高いことから、P-ZSM-5触媒の詳細な検討を行った。図6に550℃でのエタノール転換反応におけるプロピレン収率の経時変化に及ぼすP/Al比の影響を示す。H-ZSM-5の場合初期プロピレン収率は23%であり、反応時間と共に著しく減少し、10時間後にはプロピレン生成は観察されなかった。一方、P-ZSM-5ではP添加量増加に伴い初期プロピレン収率は増加するとともに、活性の経時劣化も緩やかとなった。P/Al = 0.5では初期プロピレン収率は30%に達すると共に100時間後でもプロピレン収率は初期活性の約7割程度を維持していた。このことから、P修飾によりプロピレン選択性が向上し活性劣化も

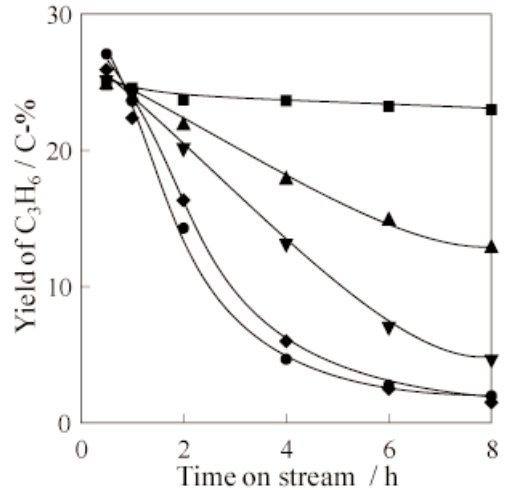


図4 H-ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 80$) 上でのエタノール、エチレン、エチレン+水を原料とした反応におけるプロピレン収率の経時変化：● エタノール、■ エチレン、▲ エチレン+水 8%、▼ エチレン+水 17%、◆ エチレン+水 33%。

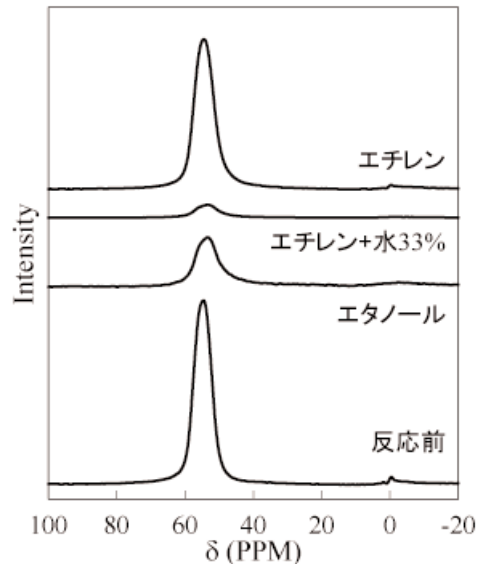


図5 反応前後のH-ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 80$) の ^{27}Al -NMRスペクトル。

著しく抑制できることがわかった。P修飾による活性劣化の抑制効果を明らかにするため、水前処理を行って脱アルミニウムが起きるかどうかを調べた。Pで修飾しないZSM-5では、600℃で8時間水前処

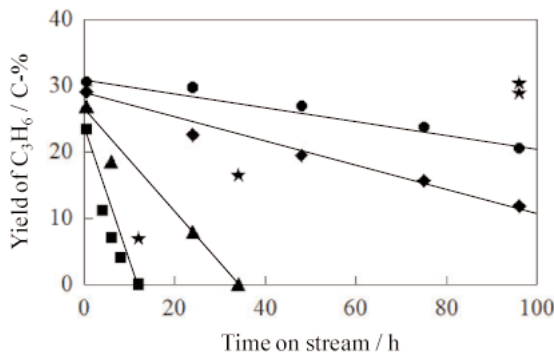


図6 P修飾ZSM-5 (Si/Al₂=80) 上でのエタノール転換反応におけるプロピレン収率の経時変化：■ H-ZSM-5, ▲ P/Al = 0.1, ◆ P/Al = 0.4, ● P/Al = 0.5, ★ 再生後。

理を行うと全く活性を示さないのに対し、P-ZSM-5触媒では水前処理後もP添加量の増加に伴いプロピレン生成活性が増大する。P/Al = 0.5では水処理後も処理なしとほとんど変わらない結果が得られた。このことから、P修飾によって脱アルミニウムに対する耐久性が著しく向上したことがわかる。さらに、エタノール転換反応を行った後の触媒を空气中、600℃で30分間再生処理を施し、再生後のプロピレン収率を調べたところ（図6中星印）、H-ZSM-5では再生後のプロピレン収率は完全には回復しない。一方、P/ZSM-5では再生後の活性はP添加量に伴い増加し、P/Al = 0.4あるいは0.5では完全に活性が回復する。このことからZSM-5をPで修飾することにより、脱アルミニウムによる永久失活を抑制することが可能であることを明らかにした。

5. まとめ

ZSM-5上でのエタノールからのプロピレン合成における反応特性および反応メカニズムについて検討した。その結果、エタノール転換反応は、メタノール転換反応と異なる反応機構で進行していることがわかった。エタノールからのプロピレン合成においては、エタノールがまず脱水反応によりエチレンへと転換するが、その後エチレンは直接プロピレンおよびブテンに反応する。さらに、これらオレフィンが、逐次的に芳香族やパラフィン類に変化するため、プロピレンの選択率を向上するには、低級オレフィ

ンの逐次的な反応を抑制する必要がある。そのためには、ZSM-5表面上での酸密度の精密制御、細孔径の最適化やナノ粒子化等が必要である。一方、ZSM-5上では脱水反応で生成する水により脱アルミニウムが進行し活性劣化が進行するが、ZSM-5をPで修飾することにより、脱アルミニウムは著しく抑制できる。今後は、これらの触媒を中心にエタノールからのプロピレン生産プロセスの開発を行う予定である。

謝 辞

本研究はNEDO「セルロース系バイオマスエタノールからプロピレンを製造するプロセス開発」において実施されたものである。

文 献

- 1) <http://www.enecho.meti.go.jp/policy/fuel/080404/>
- 2) H. Oikawa, Y. Shibata, K. Inazu, Y. Iwase, K. Murai, S. Hyodo, G. Kobayashi and T. Baba, *Appl. Catal. A*, **312**, 181 (2006).
- 3) T. Inoue, M. Itakura, H. Jon, Y. Oumi, A. Takahashi, T. Fujitani and T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.*, **122**, 149 (2009).
- 4) 三菱化学株式会社, 特開2007-291076
- 5) T. Sano, T. Murakami, K. Suzuki, S. Ikai, H. Okado, K. Kawamura, H. Hagiwara and H. Takaya, *Appl. Catal.*, **33**, 209 (1987).
- 6) M. M. Wu and W. W. Kaeding, *J. Catal.*, **88**, 478 (1984).
- 7) C. D. Chang, C. T.-W. Chu and R. F. Socha, *J. Catal.*, **86**, 289-296 (1984).
- 8) Y. I. Makarfi, M. S. Yakimova, A. S. Lermontov, V. I. Erofeev, L. M. Koval and V. F. Tretiyakov, *Chem. Eng. J.*, **154**, 396 (2009).
- 9) A. T. Aguayo, A. G. Gayubo, A. M. Tarrío and J. Bilbao, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **77**, 211 (2002).
- 10) V. Calsavara, M. L. Baesso and N. R. C. Fernandes-Machado, *Fuel*, **87**, 1628 (2008).
- 11) M. Inaba, K. Murata, M. Saito and I. Takahara, *Green Chem.*, **9**, 638 (2007).
- 12) K. Murata, M. Inaba and I. Takahara, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **51**, 234 (2008).
- 13) D. Goto, Y. Harada, Y. Furumoto, A. Takahashi, T. Fujitani, Y. Oumi, M. Sadakane and T. Sano, *Appl. Catal. A*, **383**, 89 (2010).
- 14) R. M. Dessau, *J. Catal.*, **99**, 111 (1986).
- 15) U. Olsbye, M. Bjørgen, S. Svelle, K.-P. Lillerud and

- S. Kolboe, *Catal. Today*, **106**, 108 (2005).
16) B. Lin, Q. Zhang and Y. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 10788 (2009).
17) M. Boronat and A. Corma, *Appl. Catal. A*, **336**, 2 (2008).
18) S. Beran, P. Jiru and L. Kubelkova, *J. Mol. Catal.*, **12**, 341 (1981).
19) S. Beran, *J. Mol. Catal.*, **30**, 95 (1985).
20) Z. Song, A. Takahashi, N. Mimura and T. Fujitani, *Catal. Lett.*, **131**, 364 (2009).
21) Z. Song, A. Takahashi, I. Nakamura and T. Fujitani, *Appl. Catal. A*, **384**, 201 (2010).

Production of Lower Olefin from Bio-ethanol on Zeolite Catalysts

Atsushi Takahashi and Tadahiro Fujitani

Heterogeneous catalysis group, Research Institute for Innovation in Sustainable Chemistry,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Industrial demand for propylene is increasing. Alternative sources of propylene other than petroleum are of wide interest. The catalytic transformation of bioethanol is a promising avenue for the production of propylene. In this work, we investigated the catalytic activities and the reaction mechanism for ethanol conversion to propylene over ZSM-5 catalysts.

We found that the ethylene production by the dehydration of ethanol is observed over BEA, MOR, Y, and FER. On ZSM-5, propylene and butenes were produced, indicating that the oligomerization of ethylene proceeded over ZSM-5. Furthermore, a moderate density of Bronsted acid sites on ZSM-5 was necessary for effective production of propylene. According to the result of the product distribution of the initial reaction stage at a very short contact time, we propose the following mechanism for the ethanol conversion reaction. i) Ethanol was converted to ethylene by rapid dehydration. ii) Ethylene directly transformed to propylene via a π -complex on ZSM-5. Ethylene was also converted to butene by dimerization. iii) Propylene or butene subsequently reacted with ethylene to form C5 or C6 olefins, respectively.

The catalyst deactivation of ZSM-5 is come from the dealumination because of the existence of water which was produced by dehydration of ethanol. The catalytic durability of ZSM-5 was drastically improved by phosphorus modification. The dealumination with water was significantly suppressed by the addition of phosphorus.

Keywords: propylene, ethanol, ZSM-5, dealumination, phosphorus modification