

リン修飾 CHA ゼオライトによる MTO 反応の触媒寿命延長

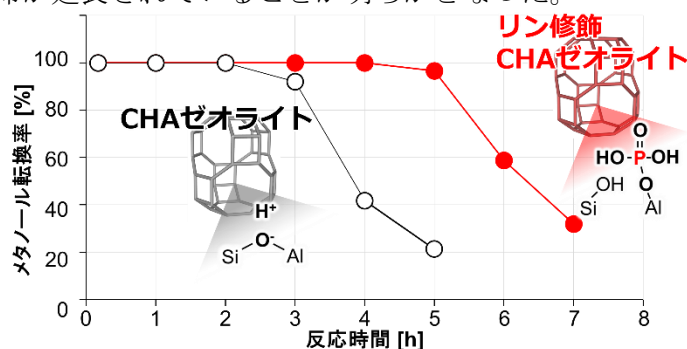
(広島大¹・東工大²) ○津野地 直¹・大須賀 遼太²・横井 俊之²

Prolonging catalytic life-time in methanol-to-olefin reaction by phosphorus-modified CHA zeolite (¹*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University,* ²*Institute for Innovative Research, Tokyo Institute of Technology,*) ○Nao Tsunoji,¹ Ryota Osuga,² Toshiyuki Yokoi,²

By direct phosphorus modification using tetraethylphosphonium as a phosphorus-modifying agent (P-MA), phosphorus-modified CHA zeolite was synthesized and its catalytic performance for the methanol-to-olefin (MTO) reaction was investigated. We characterized the obtained samples with different degree of phosphorus modification using elemental analysis, X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption, magic angle spinning NMR spectroscopy, and temperature-programmed desorption (TPD) with ammonia. Comparative catalytic testing demonstrated the effectiveness of the phosphorus modification for prolonging the catalyst lifetime while retaining the high light olefin selectivity. The relative amount of non-aromatic carbons retained in the zeolite catalysts after the MTO reaction increased with increasing degree of phosphorus modification, demonstrating that the suppression of excess oligomerization of the hydrocarbon species results in a prolonged lifetime.

Keywords : CHA zeolite; phosphorus modification; methanol to olefin reaction

テトラエチルホスホニウムを用いた直接リン修飾^{1,2}によって、リン修飾 CHA ゼオライトを合成し、その MTO 触媒特性を評価した。合成条件検討によってリン修飾度の異なる触媒を合成し、その触媒反応前後の物性評価を、元素分析、XRD、窒素吸着、マジック角回転 NMR および NH₃-TPD 測定により行った。いずれの触媒も高い低級オレフィンの選択性を示した一方で、リン修飾による触媒寿命の延長が明確に確認された。触媒反応後の析出炭素種の分析結果から、リン修飾度の増加に伴って、触媒中の炭素成分の芳香族性が低下しており、炭化水素種の過度なオリゴマー化が抑制されることで触媒寿命が延長されていることが明らかとなった。



1) Y. Yamasaki, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, *Micropore. Mesopore. Mater.* **2016**, 223, 129.

2) Y. Kakiuchi, T. Tanigawa, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, *Appl. Catal. A* **2019**, 575, 357.