

# 金属およびホウ素担持 ZSM-5触媒の酸強度分布と トルエン不均化反応活性

高橋武重・劉興允・西村信也  
(受理 平成元年 5月31日)

## ACID STRENGTH DISTRIBUTION AND TOLUENE DISPROPORTIONATION ACTIVITY OF METAL AND BORON MODIFIED ZSM-5 ZEOLITES

Takeishige TAKAHASHI, LIU Xing Yun and Nobuya NISHIMURA

The effects of acid strength distribution and micro pore size of the zeolites on the catalytic activity of toluene disproportionation reaction have been studied with metal and boron modified HZSM-5 zeolites. It has been found that the concentration of strong acid sites, toluene conversion and p-xylene selectivity for the metal or boron exchanged ZSM-5 modified by the different methods were dependent only upon the metal content in the zeolites. Since the micro pore size of the modified zeolite decreased with the content, a precursor for o- and m-xylene, whose molecular sizes are larger than that of p-xylene, was not produced in the micro pore. This steric effect results in the improvement of p-xylene selectivity.

### 緒 言

ZSM-5系ゼオライトは、その特異な結晶構造に起因する形状選択性のため、MTG反応をはじめ多くの反応への応用が試みられている<sup>1)</sup>。水素置換 ZSM-5 (以下 HZSM-5 と略記) を用いてキシレンの異性化反応を行うと、触媒活性は無定形シリカアルミナまたはHY型ゼオライトより高く、触媒の活性劣化速度も小さいが、キシレン異性体の生成比は平衡組成になった<sup>2)</sup>。この原因として、HZSM-5の細孔径がオルトまたはメタキシレンの生成を抑制するほど小さくない事と、形状選択性に関係のない外表面上に存在する酸点が反応に大きく寄与している事が考えられる。これを解決する手段として、HZSM-5の酸点の一部を他の金属イオンで置換し、酸強度を変化すると同時に細孔径を制御する方法<sup>3)</sup> および CVD (Chemical Vapor Deposition) 法によって吸着させた有機シリコン化合物を酸化して生成するシリカで表面酸点を被覆し、合わせて細孔入口径を小さくする方法<sup>4)</sup>等が知られている。

本研究では、ZSM-5ゼオライトを3種類の方法で

金属またはホウ素で修飾し、調製したゼオライトの酸強度、酸強度分布およびトルエン不均化反応のp-キシレン選択率に及ぼす金属イオンの種類、担持量および修飾方法の影響について検討した。

### 1. 実 験

#### 1. 1 HZSM-5触媒の調製

NaZSM-5ゼオライトは難波らの方法<sup>5)</sup>に従い、Si/Al比が25, 50, 100の3種類を合成した。生成したゼオライトの同定については既報<sup>6)</sup>に詳しいので省略する。NaZSM-5を6%のNH<sub>4</sub>Cl溶液に浸漬し、358K, 12日間イオン交換を行い、NH<sub>4</sub>ZSM-5にした。交換量は溶液中のNaイオンを原子吸光法で測定して求めた。イオン交換を行った触媒を洗浄し、383Kで16時間乾燥後773K, 24時間焼成してHZSM-5を調製した。

#### 1. 2 修飾ゼオライトの調製

##### 1. 2 (a) 含浸法

HZSM-5を所定濃度の酢酸マグネシウムまたはホウ酸水溶液に懸濁し、358K, 24時間振盪攪拌器上で含

浸した。含浸後、ゼオライトを取り出し、383 K 5時間、473 K で 5 時間乾燥後、773 K で 24 時間焼成し、MgZSM-5 または BZSM-5 を調製した。

### 1. 2 (b) イオン交換法

1. 1 で調製した  $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$  を 1 M の金属塩化物または硝酸塩水溶液に浸漬し、348 K で 30 時間、振盪恒温槽内でイオン交換を行った。生成した触媒を洗浄後、383 K で 12 時間乾燥後 773 K で 24 時間焼成した。

### 1. 2 (c) 吸着法

所定温度の金属塩化物または硝酸塩と 0.2 M の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を含む水溶液の pH を  $\text{NH}_4\text{OH}$  で 8.0 に調節した後、HZSM-5 を 303 K、70 時間浸漬した。金属イオンはアンミン錯体となって HZSM-5 に吸着した。得られた触媒を 383 K、2 時間乾燥し、さらに 811 K で 5 時間焼成した。

### 1. 3 酸性度および酸強度分布の測定

1. 2 で調製した金属担持ゼオライトを、まず一軸圧縮成型器を使用して  $300\text{Kg}/\text{cm}^2$  の圧力下で予備成型した。さらにラバープレスを用いて  $3000\text{Kg}/\text{cm}^2$  の圧力下で成型した。これを粉碎、分級して 32~60 メッシュの触媒を作製した。成型触媒 0.1 g を熱天秤 (島津製作所、熱分析装置 DT-30 付属装置) の石英バスケット内に入れ精秤した。窒素雰囲気下、1023 K で 30 分間触媒を乾燥した後、触媒温度を 473 K にして窒素で 5 mol% に希釈したピリジンを供給した。吸着量の変化が観測されなくなった時点でピリジンの供給を停止し、物理吸着したピリジンを同一温度で排除した。30 分間の重量変化が  $0.05\text{mg}$  以下の時恒量とみなし、その温度における吸着量とした。測定温度を 50 K ずつ上昇させ、触媒上に残存するピリジン量と温度の関係を測定し、これを酸強度分布とした。また、ピリジンを 200 K で吸着させた後、10 K/in の上昇速度で加熱し、ピリジン脱着量対時間曲線を得た。これを図微分して昇温脱離 (TPD) 曲線を求めた。

### 1. 4 トルエン不均化反応

トルエン不均化反応は、Fig. 1 に示す常圧固定床流通反応器で行った。反応管は、内径 10 mm の透明石英管で、触媒を支持するためにガラスフィルターが中央部に取り付けられている。

1. 2 で調製した触媒 0.5 g を反応管内に入れ、窒素気流中で反応温度より 50 K 高い温度で 1 時間乾燥した。マイクロフィーダより供給されるトルエンを気化

器で 10 mol% になるよう水素で希釈した後、触媒層へ送入し約 2 時間反応させた。反応生成物は所定時間間隔で冷却した n-ヘキサン中に捕集し、ガスクロマトグラフで分析した。

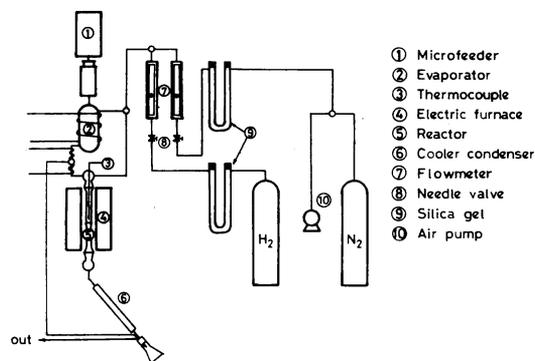


Fig. 1 Experimental apparatus

## 2. 実験結果および考察

Si/Al 比が 50 の HZSM-5 ゼオライトを濃度の異なる 3 種類の酢酸マグネシウム水溶液に浸漬して、Mg 含量が 4, 7, 11 wt% の含浸触媒を調製した。これらの触媒の酸強度分布および TPD 曲線をそれぞれ Fig. 2 および Fig. 3 に示す。Fig. 2 から分かるように、Mg 未担持 HZSM-5 に比較して、MgHZSM-5 の酸性度は小さく、Mg 含量と共に高温における酸点の減少量が大きくなった。

HZSM-5 のピリジン TPD 曲線は、Fig. 3 に示すように 520 K および 940 K に 2 つのピークが出現した。これらのピークは今井らが質量分析装置を用いて測定した値<sup>6)</sup>と一致した。一方、MgHZSM-5 では、高温側のピークが消失し、全酸点量も Mg 含量と共に減少した。このように、Mg 含量の増加は酸性度、特に強酸性点減少の原因となることが分かった。また、HZSM-5 の 520 K にあるピークが 570 K 付近に移動し、全体的になだらかな酸強度分布が観測された。

$W/F_{A0} = 29.5$  ( $\text{g}\cdot\text{h}/\text{mol}$ ) と一定にして、反応温度 823 K、923 K で行ったトルエン不均化反応の結果を Table 1 に示す。反応は 120 分間行ったが、その間活性劣化は見られなかった。823 K における HZSM-5 触媒でのトルエン反応率は 16.8% と高いが、予想されたように生成したキシレン比率は Taylor の方法で計算される平衡比と一致した<sup>7)</sup>。3 種類の MgHSM-5 を使

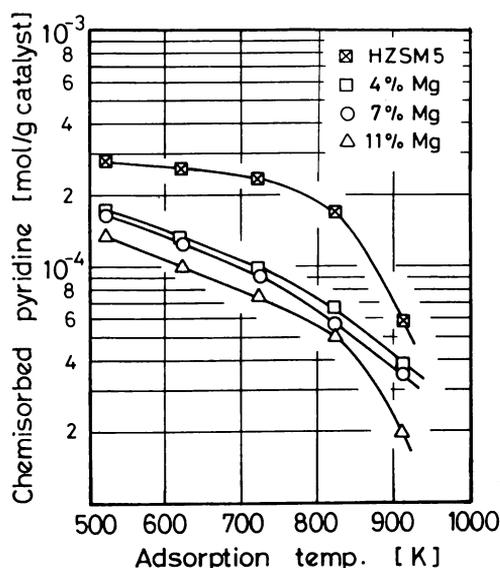


Fig. 2 Effect of Mg content on acid strength distribution (modified by impregnation method)

用した時、823 K のトルエン反応率は 4% 以下で HZSM-5 のその約半分になったが、Mg 含量による差は観察されなかった。それに対して、p-キシレンの選択率は Mg 含量と共に増加し、含浸率が 11% の時、最大 63.5% に達することが分かった。MgHZSM-5 の反応率を向上させるために、反応温度を 923 K にしてトルエンの反応実験を行ったが、p-キシレンの選択率は減少し、キシレン/ベンゼン比が 0.5~0.6 になった。このように反応温度を上昇させると、トルエンの不均化反応の他に脱メチル化反応が無視できない程度進行した。

キシレン選択率を上昇させるためには、Mg 含量の

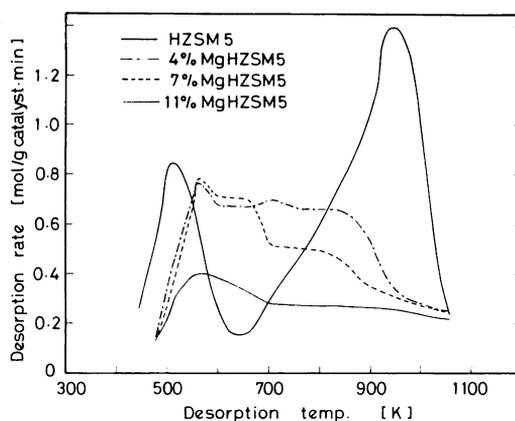


Fig. 3 TPD spectrogram for MgHZSM-5 with various Mg contents (modified by impregnation method)

大きなゼオライトが有利であった。そこで、Si/Al 比の異なる HZSM-5 より調製した 11% MgHZSM-5 を使用して、トルエンの不均化反応を行い、トルエン反応率および p-キシレン選択率に及ぼす Si/Al 比の影響を検討した。Table 2 に示すように Si/Al 比が 25、50 の MgHZSM-5 では、ほぼ同一の反応率を示すが、Si/Al 比が 100 になると反応率はかなり低下した。一方、p-キシレン選択率は Si/Al 比の増大と共に向上する傾向が見られた。Si/Al 比の増大および Mg 担持に伴う酸性点の減少、および細孔内に Mg が担持される事による孔径の縮小が相乗的に働き、上記の結果になったことが推定される。

Si/Al 比が 50 の HZSM-5 に含浸法でホウ素を担持した。ホウ素含量の異なる BHZSM-5 の酸性度分布を Fig. 4 に示す。ホウ素を担持することにより、酸性度は著しく減少し、5.10% ホウ素を担持した触媒では、

Table 1 Toluene disproportionation over HZSM-5 and MgHZSM-5 ( $W/F = 1.22 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Catalyst	HZSM-5			MgHZSM-5				
	25	50	100	50				
Si/Al ratio								
Mg Content [wt%]		—		4	7		11	
React. temp. [K]	823			823	923	823	923	823
Convention [%]	24.5	16.8	9.5	3.5	20.8	3.7	21.4	3.6
Xylene isomer [%]								
o-Xylene	23.90	21.50	16.95	16.27	22.00	10.26	20.07	2.25
m-Xylene	52.30	51.60	59.41	48.80	48.00	44.20	45.11	34.27
p-Xylene	23.80	26.90	23.64	34.93	30.00	45.54	34.82	63.48
Xylene/B enzene ratio	0.80	1.24	1.02	0.92	0.51	1.19	0.60	0.95

Table 2 Effect of Si/Al ratio on toluene conversion and p-xylene selectivity over 11 % MgHZSM-5

Catalyst	11 % MgHZSM-5			
	25	50	100	
Si/Al ratio				
React. temp. [K]	823	823	823	923
Conversion [%]	3.1	3.6	1.4	18.3
Xylene isomer [%]				
o-Xylene	2.65	2.25	0	8.16
m-Xylene	46.02	34.25	22.64	31.23
p-Xylene	51.33	63.48	77.36	60.61
Xylene/Benzene ratio	0.88	0.95	0.52	0.37

910 Kにおける酸性度は、 $1 \times 10^{-5}$  mol/gと HZSM-5 の約1/10になった。

Mg 担持触媒と同一の実験条件で、BHZSM-5によるトルエンの不均化反応を行った。反応温度823 Kのトルエン反応率は酸強度分布から予測されるように非常に低かったので、Table 3には923 Kでの反応結果を示す。反応率はホウ素の担持量と共に減少するが、p-キシレン選択率は向上してゆく。しかしながら、MgHZSM-5においても観察されたように、反応温度923 Kではキシレン/ベンゼン比が非常に低下した。このように、HZSM-5にホウ素を担持するとトルエン不均化反応に必要な酸強度の大なる酸点が被覆された。すなわち、ホウ素で修飾する事はトルエン不均化反応には適当でなかった。

イオン交換法により Ce, La, Mg, Ca および Mn を担持した HZSM-5触媒の酸強度分布と TPD スペクトログラムを Fig. 5 および Fig. 6 に示す。希土類元素でイオン交換した HZSM-5の酸強度分布および TPD 曲線から分かるように、これらの触媒の酸性度

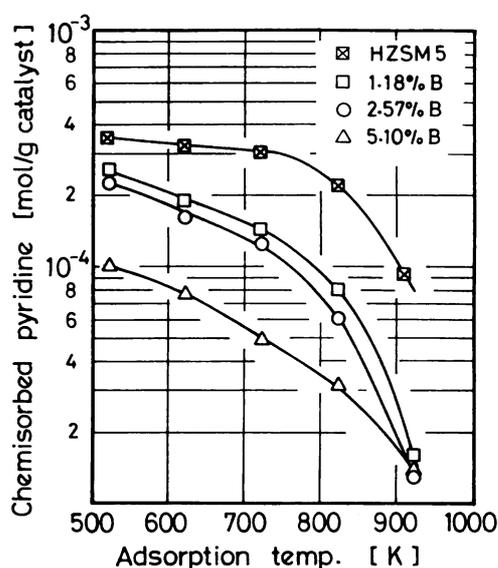


Fig. 4 Effect of B content on acid strength distribution (modified by impregnation method)

Table 3 Effect of B content on toluene conversion and p-xylene selectivity

B content [wt %]	1.18	2.57	5.10	
Si/Al ratio	50			
W/F $\times 10^2$ [kg $\cdot$ s $\cdot$ mol $^{-1}$ ]	1.22	1.22	0.61	1.22
React. temp. [K]	923			
Conversion [%]	10.8	9.6	10.9	8.6
Xylene isomer [%]				
o-Xylene	5.8	0	3.8	7.7
m-Xylene	34.9	4.9	15.1	7.7
p-Xylene	59.3	95.1	81.1	84.6
Xylene/Benzene ratio	0.09	0.07	0.11	0.02

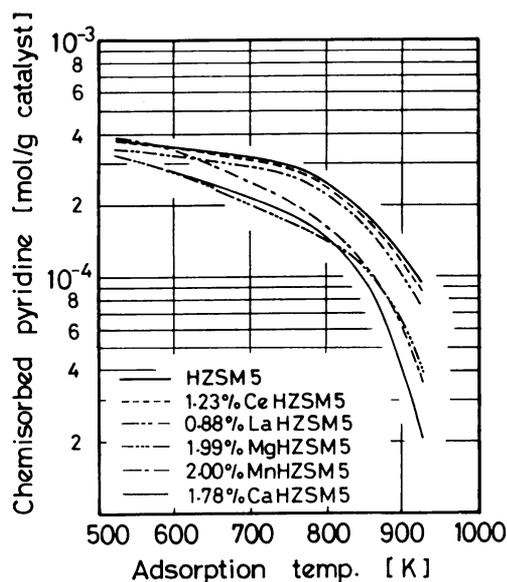


Fig. 5 Acid strength distribution of metal modified HZSM-5 (prepared by ion-exchanged method)

は HZSM-5 よりやや減少するが、酸強度分布はほぼ同一の傾向を示した。これに対して、アルカリ土類およびマンガンを含浸した触媒では、TPD 曲線の高温側ピークが低温側にシフトし、酸性度も小さくなった。しかしながら、前述の含浸法で修飾した触媒と異なり、イオン交換法では高温側酸点が残ることが分かった。これは、イオン交換法による修飾では、含浸法に比較して担持される金属量が少ないことに起因していると考えられる。

これらの金属修飾 HZSM-5 を用いて行ったトルエン不均化反応の結果を Table 4 に示す。LaHZSM-5 および CeHZSM-5 を用いて反応温度 923 K で反応を行うと、両触媒によるトルエン反応率はほぼ等しくなった。希土類修飾 HZSM-5 より小さな酸性度を有する

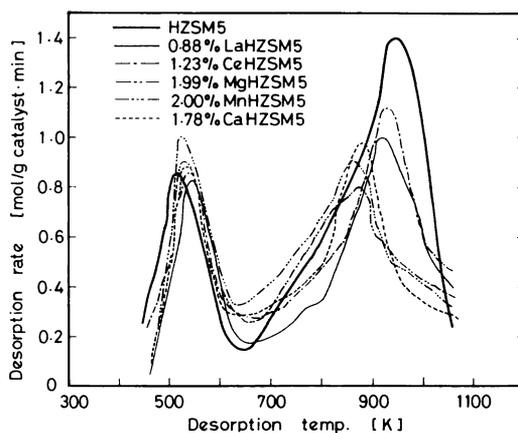


Fig. 6 TPD spectrogram for metal modified HZSM-5 (prepared by ion-exchanged method)

Mg および Mn 交換 HZSM-5 を用いた反応では、トルエン反応率は希土類交換触媒より低下するが、p-キシレンの選択率は多少向上した。一方、Ca 交換触媒では、Fig. 5 に示した酸性度から予測されるように、希土類置換触媒と Mg 置換触媒との中間の反応性および p-キシレン選択率を示した。

ZSM-5 系ゼオライトでは Si/Al 比が他のゼオライトに比較して大きいため、イオン交換サイトが少なく交換可能な金属イオン量に限界があり、その量はおよそ 2% であった。その結果、トルエン反応率はかなり大きくなるが、キシレン選択率を向上することはできなかった。

吸着法で調製した MgHZSM-5 の酸性度分布を Fig. 7 に示す。含浸法により調製した MgHZSM-5 と同様に、Mg 含量の増加と共に酸性度が減少した。そして、その減少量は含浸法で調製した Mg 担持触媒とほぼ同一であった。

吸着法で調製した MgHZSM-5 および希土類担持 HZSM-5 を用いて行ったトルエン不均化反応の結果を

Table 4 Effect of metal ion on toluene conversion and p-xylene selectivity over ion exchanged catalysts

Catalyst	React. temp. [K]	Conversion [%]	Xylene isomer [%]			Xylene/Benzene
			ortho	meta	para	
0.88 % LaHZSM-5	923	36.5	20.4	50.6	29.0	0.40
1.23 % CeHZSM-5	923	35.0	17.3	47.8	32.9	0.33
1.99 % MgHZSM-5	823	4.6	17.1	48.1	34.8	0.98
1.78 % CaHZSM-5	823	7.2	19.1	48.5	32.4	1.08
2.00 % MnHZSM-5	823	5.2	15.3	45.2	39.5	1.03

Table 5 Effect of metal ion on toluene conversion and p-xylene selectivity over catalysts prepared by adsorption method

Catalyst	React. temp. [K]	Conversion [%]	Xylene isomer [%]			Xylene/Benzene
			ortho	meta	para	
2.14 % MgHZSM-5	823	5.4	17.0	52.8	30.2	0.98
	923	26.2	22.8	45.1	32.1	0.44
6.07 % MgHZSM-5	823	2.7	9.0	36.9	54.1	0.89
8.08 % MgHZSM-5	823	2.5	16.3	37.8	45.9	0.92
5.80 % LaHZSM-5	823	4.7	17.8	46.6	35.6	0.83
5.30 % CeHZSM-5	823	7.4	12.8	52.8	34.3	0.87

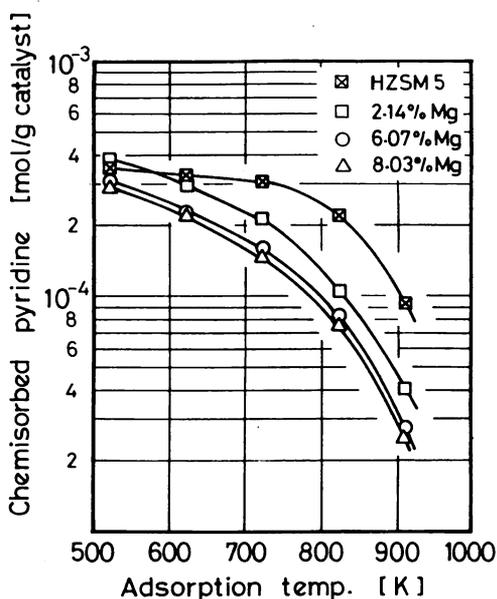


Fig. 7 Effect of Mg content on acid strength distribution (modified by adsorption method)

Table 5 に示す。6% 担持触媒の p-キシレン選択率は50%を超えた。希土類担持触媒では p-キシレン選択率は約35%で HZSM-5 より高いが、主生成物になり得なかった。

### 3. 結 論

本研究では3種類の方法でマグネシウムを担持した触媒を調製し、酸強度分布およびトルエン不均化反応の活性ならびにキシレン選択性を比較したが触媒調製法による差は見られず、Mg 含量のみに依存することが分かった。すなわち、Mg 含量の増加と共に強酸性を有する酸性点が減少し、当然の事ながらトルエン反

応率が低下した。さらに、Mg 含量の増加は p-キシレン選択率の増大とキシレン/ベンゼン比の減少の原因となった。これらの結果は、Mg 含量の増加と共に HZSM-5 の細孔径が縮小され、分子半径の大なるオルトまたはメタキシレンへの中間体の生成が困難になることを示唆している。Mg 含量が増加し、細孔径がさらに小さくなると、p-キシレンへの中間体生成も困難となり、結果として脱メチル反応が優先的に進行すると推察される。金属を担持した Y 型ゼオライトによる反応では、脱メチル反応の活性化エネルギーは不均化反応のその約2倍であることが知られている。両反応の活性化エネルギーの比が今回使用した ZSM-5 系ゼオライトにおいても保持されているとすると、温度の上昇によるキシレン/ベンゼン比の減少が説明できる。

その他の金属あるいはホウ素で修飾した HZSM-5 においても、程度の差はあるが同様な現象が観測された。不均化反応活性を HZSM-5 程度に保持して p-キシレン選択率を向上させる事は金属担持による酸性度の制御では困難であった。

### 引用文献

- 1) C. D. Chang, J. C. W. Kuo, W. H. Lang, S. M. Jacob, J. J. Wise and A. J. Silvestri, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 27, 255 (1978)
- 2) T. Takahashi and X. Y. Liu, *Res. Reports of Faculty of Eng. Kagoshima Univ.*, No.26, 119 (1984)
- 3) R. J. McIntosh and D. Seddon, *Appl. Catal.*, 6, 307 (1983)
- 4) N. Niwa, M. Kato, T. Hattori and Y. Murakami, *Shokubai*, 27, 26 (1985)

- 5) A. Yoshimura, S.Namba and T. Yashima, Shokubai, 23, 232 (1981)
- 6) T. Imai, H. Fujita, K. Iida and N. Yokoyama, Shokubai, 25, 97 (1983)
- 7) W. J. Taylor, J.Research N. B. S., 37, 95 (1946)