

ZSM-5 ゼオライトの触媒活性におよぼす Si/Al 比の影響

高橋武重・劉 興允*

(受理 昭和59年 5月31日)

EFFECT OF Si/Al RATIO ON CATALYTIC ACTIVITY OF ZSM-5 ZEOLITE

Takeshige TAKAHASHI and LIU Xing Yun

Three kinds of HZSM-5 zeolite with different Si/Al ratios were prepared to determine the effect of the Si/Al ratio on the catalytic activity of the zeolite.

The Si/Al ratio did not affect on the surface area nor the crystallinity. However, the acidity of the zeolite decreased with an increasing ratio of Si/Al. The acid strength distribution of the zeolite was compared with those of amorphous silica-alumina and HY type zeolite. The results indicate that HZSM-5 has many strong acid sites which could be effective for the disproportionation of aromatic hydrocarbons.

An o-xylene isomerization reaction was carried out for the HZSM-5 zeolites in a fixed type reactor. The catalytic activity of the zeolites was greater than that of amorphous silica-alumina, but no activity difference was observed among the different zeolites. Unlike the isomerization over silica-alumina catalyst, 1, 2, 4- and 1, 3, 5- trimethylbenzenes could not be detected in the product streams. The result suggests that the micropore of the zeolite, composed of a 10 membered oxygen rings, prevents a bulky compound such as trimethylbenzene from being produced.

緒 言

結晶性シリカアルミナ触媒、いわゆるゼオライト系触媒はキシレンの異性化、芳香族炭化水素の改質、およびアルコールの脱水反応などに広く応用されている。現在、工業的に使用されているゼオライトは水素イオンまたは多価金属イオンで交換された X, Y およびモルデナイト型である。1972年に Mobil Oil 社が開発した ZSM-5 に代表される ZSM 系ゼオライトはメタノールからガソリン留分を持つ炭化水素への転化が高い選択率で進行することが報告され¹⁾注目を集めている。この種のゼオライトの Si/Al 比は 20 から 8000 におよび²⁾、主空洞の入口が 10 員酸素環で形成されている。このため、空洞の入口は約 $7 \times 5 \text{ \AA}$ の楕円形をしていて 12 員酸素環構造を有する上記のゼ

オライトに比較して分子ふるい効果が大きい。さらに、ZSM-5 触媒は高温安定性にすぐれ、活性劣化速度も小さい事がわかり、固体酸を触媒とする反応への応用が試みられている³⁾。しかしながら、ZSM-5 触媒の Si/Al 比の触媒性能におよぼす影響について系統的に研究された例は少ない。

本研究では、Si/Al 比の異なるナトリウム型 ZSM-5 ゼオライト (以下 NaZSM-5 と略記) を作成し、その結晶性と比表面積を測定した。また、塩酸を用いて、ナトリウム型からプロトン交換型 ZSM-5 (以下 HZSM-5) を調製して、酸性度および酸強度分布を測定し、これらに対する Si/Al 比の影響について検討した。さらに、HZSM-5 による o-キシレン異性化反応を行ない、反応速度、活性劣化速度および選択性を測定し、無定形シリカアルミナ触媒の結果と比較した。

* 鹿児島大学大学院工学研究科研究生

1. 実験

1.1 NaZSM-5の調製

ZSM-5ゼオライトの合成方法について、いくつかの報告があるが、ここでは吉村らの方法⁴⁾を採用した。ただし、反応混合物の水素イオン濃度および熟成時間について若干の修正を加えた。

Table 1 The composition of solutions for preparation of NaZSM-5 zeolite (Si/Al=50)

Solution A		Solution B		Solution C	
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·17H ₂ O	1.0 g	water glass (No.3)	32.9 g	NaCl	12.0 g
H ₂ SO ₄ (97%)	2.8 g	Ion exchanged water	20.5 g	Ion exchanged water	48.5 g
(C ₂ H ₅) ₄ NB ₄ ⁺	3.5 g				
Ion exchanged water	27.5 g				

Table 1 に示す 3 種類の溶液を合成直前に作成した。A, B 液はそれぞれ 100 ml の滴下ロートに入れ、C 液は 300 ml ビーカーへ移した。マグネチックスターラで攪拌された C 液へ A, B 液を徐々に滴下し、A, B 両液の流下が同時に終了するように流量を調節した。この操作はすべて室温で行い、滴下終了時における混合液の pH を約 9 にした。この液をすばやくオートクレーブ内に設置されたパイレックス製ビーカーに移し、密閉した後、120~130 rpm の速度で攪拌しながら 160 °C に加熱した。この攪拌速度と温度を維持した状態で 30 時間反応を継続した。オートクレーブ内の圧力は水の蒸気圧によって約 5 kg/cm² になった。反応終了後、濾過によって採取された粉体をイオン交換水で Cl⁻ イオンが検出されなくなるまで洗浄した。その後、110 °C で 12 時間乾燥し、さらに 540 °C で 4 時間以上焼成した。生成した固体は NaZSM-5 で収量はおよそ 10 g であった。なお、Table 1 に示した液組成は Si/Al 比が 50 の場合である。他の Si/Al 比の NaZSM-5 を合成する時は、A 液中の Al₂(SO₄)₃·17H₂O 量のみを増減した。

1.2 HZSM-5の調製

1.1 で調製した NaZSM-5 を 10 倍当量の 0.5 規定塩酸中に浸漬し、75 °C で 14 日間振盪恒温槽内に保持した。その間、3 日毎に塩酸水溶液をデカンテーションで交換した。塩酸処理の終了したゼオライトは Cl⁻ イオンが検出されなくなるまでイオン交換水で洗浄し、110 °C で 12 時間さらに 540 °C で 4 時間焼成した。イオン交換量は、交換前後のナトリウムイオンを

原子吸光法で測定して求めた。

1.3 比表面積、酸性度および酸強度分布の測定

NaZSM-5 あるいは HZSM-5 を 200 °C で 10⁻⁴ torr の条件で脱気した後、定圧法により窒素の吸着等温線を作製した。この結果を利用して、BET 式より比表面積を算出した。

酸性度および酸強度分布は吸着温度 250~637 °C におけるピリジン吸着量より算出した。測定装置および測定方法は既報のものと同じである⁵⁾。

1.4 o-キシレン異性化反応

HZSM-5 を成型、粉碎および分級して 25~65 ムッシュの粒状にした。このゼオライト触媒を石英製反応管に充填して、水素で約 20 % に希釈した o-キシレンの反応を行った。反応装置および分析方法については、既報に詳しいので⁶⁾、ここでは省略する。

2. 実験結果および考察

2.1 NaZSM-5 および HZSM-5 の性状

Fig 1 に Si/Al 比が 50 の NaZSM-5 の粉末 X 線

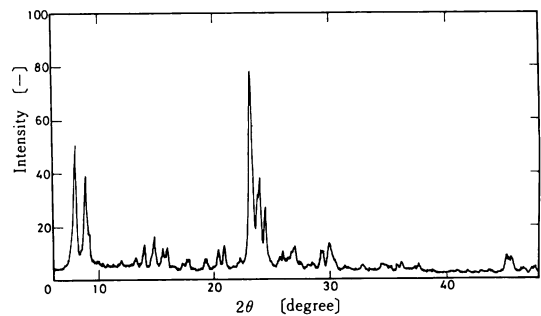


Fig. 1 Xray diffraction pattern of NaZSM-5 (Si/Al=50)

回折図を、また、これより得られた面間隔 d 値を Table 2 に示す。Table 2 の括弧内に面間隔 d の文献値⁷⁾を示したが、測定値が文献値とほぼ一致している事から、本研究において得られた NaZSM-5 は結晶化度が高いと考えられる。なお、Table 2 の相対強度 (I/I_0) は $2\theta=23.20^\circ$ の強度を 100 として求めた。Si/Al 比を 25, 50 そして 100 に変化させたゼオライトの $2\theta=8\pm 0.1^\circ$ および $8.9\pm 0.15^\circ$ の相対強度を Table 3 に示す。Si/Al 比の増加と共にこれらの値が増大した。

Table 2 The interplanar spacings and the relative intensities (Si/Al=50)

2 θ [degree]	d [Å]	I/I ₀ [%]
8.00	11.05(11.10) ⁷⁾	52
8.90	9.94(10.00)	40
13.20	6.71(7.10)	6
13.85	6.39(6.30)	12
14.80	5.99(6.40)	15
15.50	5.72	9
15.90	5.57(5.56)	11
16.50	5.37	3
17.50	5.01(5.01)	7
19.30	4.60(4.60)	6
20.40	4.35	9
20.80	4.27(4.25)	12
21.80	4.08	4
22.20	4.01	8
23.20	3.83(3.85)	100
23.90	3.72(3.71)	50
24.40	3.65	28
25.90	3.44	10
26.90	3.31	11
27.30	3.27	5
29.30	3.05(3.04)	11
29.90	2.99(2.99)	14
33.00	2.71	3

Table 3 Variations of I/I₀ with Si/Al ratio

2 θ [degree]	Si/Al		
	25	50	100
8.0±0.1	49.5	63.6	72.3
8.9±0.15	38.7	48.0	54.4

Si/Al 比の異なる 3 種類の NaZSM-5 の粒径、微結晶径および比表面積を Table 4 に示す。粒径お

Table 4 The effects of Si/Al ratio on Crystal size and Surface area

Si/Al [-]	Crystal size [μ m](nm)	Surface area [m ² /g]
25	0.8 (40.6)	380
50	1.3 (39.6)	436
100	1.8 (40.6)	453

よび微結晶径は走査型電子顕微鏡写真と X 線回折より算出した。微結晶径はほぼ 40 nm で Si/Al 比によって変化せず、また、比表面積も Si/Al 比によって変化しないことがわかった。

1. 2 に述べた方法に従って HZSM-5 を調製した。3 種類の NaZSM-5 のナトリウム交換率と

Table 5 The effects Si/Al ratio on Na⁺ exchange rate, proton exchange quantity and surface area

Si/Al [-]	Na ⁺ exchange rate [%]	Proton exchange quantity [×10 ⁴ mol/g]	Surface area [m ² /g]
25	94.0	4.53	366
50	92.5	2.75	348
100	93.5	0.93	404

HZSM-5 の水素イオン濃度を Table 5 に示す。ナトリウム交換率は 92-94 % とほぼ同一であったが、水素イオン濃度は Si/Al 比の増加と共に減少した。また、生成した HZSM-5 の比表面積は、NaZSM-5 のそれとほぼ同一であった。Si/Al が 50 の HZSM-5 の 2 θ =8±0.1° および 8.9±0.15° の相対強度を Table 6 に示す。HZSM-5 の相対強度

Table 6 The comparison of I/I₀ with NaZSM-5 and HZSM-5

2 θ [degree]	I/I ₀	
	NaZSM-5 [%]	HZSM-5 [%]
8.0±0.1	59.2	59.9
8.9±0.15	45.5	44.9

が NaZSM-5 のそれとほぼ一致している事より HZSM-5 の結晶化度は塩酸処理によっても変化しない事がわかった。Y 型ゼオライトでは、塩酸、硫酸などの強酸を用いて H 型に交換すると、ゼオライトの結晶構造の一部が破壊される事が知られているが、ZSM-5 ではこのような現象は観察されなかった。

2. 2 酸性度および酸強度分布測定結果

3 種類の HZSM-5 ゼオライトのピリジン吸着量と温度の関係を Fig 2 に示す。ピリジン吸着量は 723K までは、徐々に減少するが、それ以上の温度で急速に減少し 910K における吸着量は 523K のその 1/4~1/8 になった。ピリジン吸着量は固体酸触媒の酸性度を表わし、Fig 2 の曲線は酸強度分布の一つの指標である。すなわち、弱い酸性点に吸着したピリジンは比較的低い温度で脱着するのに対して強い酸点上のピリジンは高温においても脱着しない。ピリジン吸着量が Si/Al 比の増加と共に減少するのは、Table 5 に示した各ゼオライトの水素イオン濃度から見て妥当である。また、Fig 2 の 3 本の曲線がほとんど同じ形状をしている事から酸性度には差があるが、酸強度分布は Si/Al 比によらずほぼ同一である

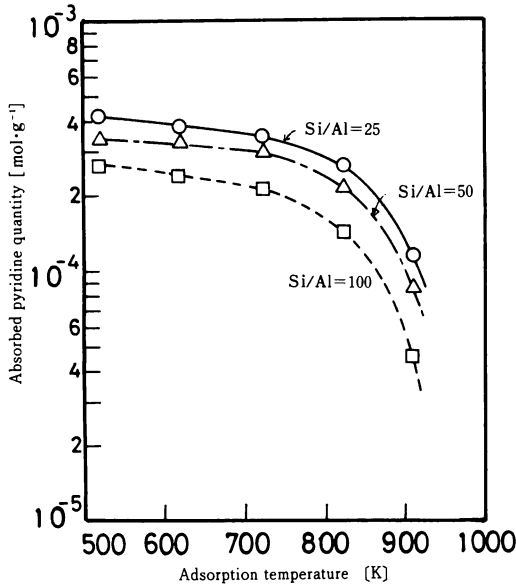


Fig. 2 Relationship between adsorbed pyridine quantity and Si/Al ratio of HZSM-5

ことが予想される。

Si/Al 比が25の HZSM-5 と NaZSM-5 のピリジン吸着量の比較を Fig 3 に示す。NaZSM-5 の

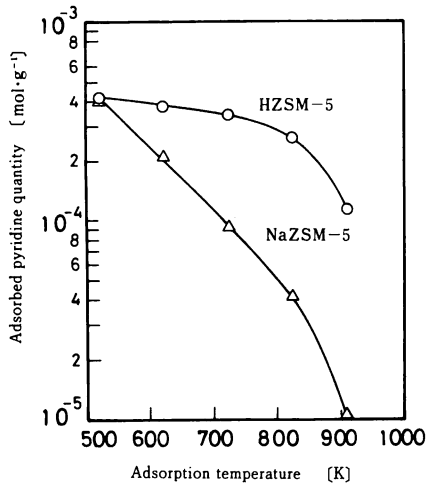


Fig. 3 Acid strength distributions of HZSM-5 and NaZSM-5

523K における吸着量は HZSM-5 のそれと同一であるが、NaZSM-5 のピリジン吸着量は温度と共に急速に減少して行く事がわかった。すなわち、NaZSM-5 の酸性点は酸強度の小さなものに集中していると思われる。

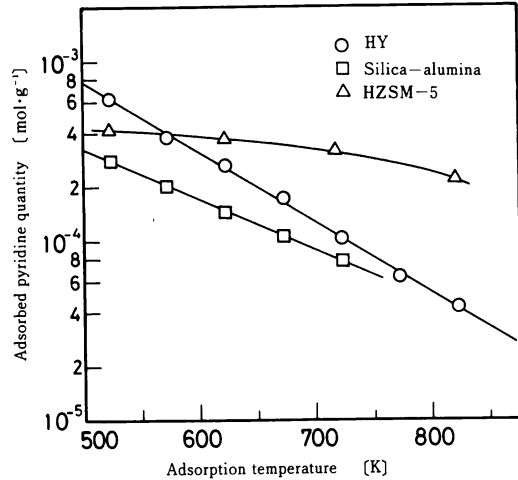


Fig. 4 Variation of adsorbed pyridine quantity with the kind of solid-acid catalysts

Fig 4 に Si/Al 比が 25 の HZSM-5 と代表的固体酸触媒である無定形シリカアルミナ触媒およびプロトン交換 Y 型ゼオライト (以下 HY と略記) とのピリジン吸着量の比較を示した。HZSM-5 の酸性度は 523K では HY のそれよりかなり小さいが、HY 触媒の酸性度が温度と共に減少するのに対して HZSM-5 はわずかに減少するだけである。すなわち、HZSM-5 は無定形シリカアルミナおよび HY に比較して強い酸強度を持つ酸性点を豊富に保持している事がわかった。

2. 3 o-キシレン異性化反応結果

1. 4 に記した方法で o-キシレンの反応を行った。反応結果の一例として Si/Al 比が 25 の HZSM-5 を用いた時の $\tau(W/v)=25\text{kg}\cdot\text{Cat}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ における生成物の濃度比 (C_i/C_{ox}^0) とプロセス時間の関係を Fig 5 に示す。ここで、W は触媒の質量 [kg] であり、v は反応器入口における反応物の体積流量 [m^3/s]、そして C_{ox}^0 は反応器入口における o-キシレンの濃度 [mol/m^3] である。また、Fig 5 には同程度の o-キシレン反応率を示すシリカアルミナ触媒による実験結果も合せてプロットした。キシレン異性化反応では、3 種の異性体間に平衡が存在し、o-キシレンの平衡分率は約 20 % である⁸⁾。Fig 5 (a) を見ると、主生成物であるキシレン類の濃度比には HZSM-5 とシリカアルミナではほとんど差が認められないが、Fig 5 (b) に示す少量成分には顕著な違いが観察された。すな

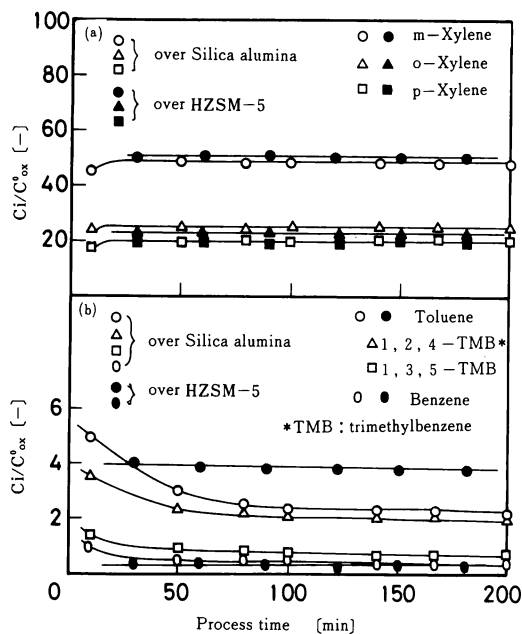


Fig. 5- Relationship between product distribution for o-xylene isomerization and process time

わち、シリカアルミナ触媒では、キシレンの不均化反応によって生成する1, 2, 4- および1, 3, 5- トリメチルベンゼンがかなり生成するが HZSM-5 触媒ではほとんど生成しなかった。これは、前述したように空洞入口径が7×5 Åと小さいため、生成したトリメチルベンゼン類が空洞から抜け出せないことに起因する。しかしながら、キシレン類の濃度比がシリカアルミナ触媒の場合と同様に平衡組成に近くなる事から、キシレン類に対しては HZSM-5 触媒の選択性の向上が見られなかった。また、HZSM-5 触媒では Fig 5 (b)示すトルエンおよびベンゼン生成量がプロセス時間に関係なく一定値を示し、シリカアルミナ触媒の結果と異なった。この結果は HZSM-5 触媒の活性がプロセス時間によって変化しない事を示唆している。さらに、反応終了後取り出した触媒表面上にもほとんどコークの析出が見られなかった。既に報告されているように、HZSM-5 の活性劣化速度はシリカアルミナ触媒に比較して非常に小さいことがわかった。

生成物濃度比を接触時間 τ に対してプロットした結果を Fig 6 に示す。HZSM-5 触媒による *o*-キシレン異性化反応速度はシリカアルミナ触媒のそれに比較して約5倍になった。Si/Al 比が50および100の HZSM-5 触媒について同様な実験を行ったが、

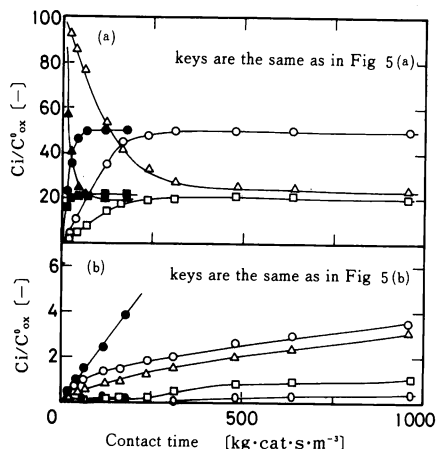


Fig. 6 Relationships between product distribution for o-xylene isomerization and contact time

反応速度には大きな変化が観測されなかった。Fig 2 に示すように、Si/Al 比の増大と共に酸性度は減少するが、強い酸性点が充分な量存在するために、反応成績には影響をおよぼさなかったと思われる。

結 言

ZSM-5 ゼオライトの触媒活性におよぼす Si/Al 比の影響を検討する目的で Si/Al 比が25, 50 および100のゼオライトを3種類調製した。

Si/Al 比は ZSM-5 の結晶化度および比表面積には影響を与えなかったが、酸性度は Si/Al 比の増加と共に減少した。ZSM-5 の酸強度分布を典型的な固体酸である無定形シリカアルミナおよび HY 型ゼオライトのそれと比較した。その結果、HZSM-5 は芳香族炭化水素の不均化反応に対して有効である強い酸点を豊富に保有している事がわかった。

3種類の HZSM-5 触媒を用いて、*o*-キシレン異性化反応を固定層反応器内で行った、HZSM-5 の触媒活性は無定形シリカアルミナ触媒のそれより大きい、3種類のゼオライト間では活性にほとんど差が見られなかった。また、シリカアルミナを用いた異性化反応と異なり、1, 2, 4- および1, 3, 5- トリメチルベンゼンがほとんど生成しない事がわかった。これは、酸素の10員環からなる HZSM-5 の細孔がトリメチルベンゼン類のような立体的に高い化合物の生成を阻止しているためと考えられる。

終りに、本研究を行なうに当たり X 線回折の測定およびその解析に御協力下さいました鹿児島大学工学部

応用化学科平田好洋助手に感謝致します。また、本実験の一部を担当された西村信行氏に感謝致します。

Literature Cited

- 1) R. J. Argauer, et al. U. S. Pat., 3702886(1972)
- 2) H. Nakamoto and H. Takahashi, Chem. Lett., **1981**, 1013(1981)
- 3) N. Y. Chen and W. E. Garwood, J. Catal. **52**, 453(1978)
- 4) A. Yoshimura, S. Namba and T. Yashima, Shokubai(Catalyst)**23**, 232(1981)
- 5) T. Takahashi and K. Sakawaki, J. Japan petro. Inst., **26**, 390(1983)
- 6) T. Takahashi, T. kodama and K. Watanabe, ibid, **20**, 491(1977)
- 7) C. J. Plank et al., Brit. Pat., 1402981(1975)
- 8) W. J. Taylor, J. Research N B S, **37**, 95 (1946)