



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	化学処理したクリノプチロライトのメタノール転化反応における触媒活性および選択性
Author(s)	酒匂, 春海; Sakou, Harumi; 新田, 昌弘 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 128, 69-83
Issue Date	1985-10-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41958
Type	departmental bulletin paper
File Information	128_69-84.pdf



化学処理したクリノプチロライトのメタノール 転化反応における触媒活性および選択性

酒匂 春海* 新田 昌弘* 青村 和夫**

(昭和60年6月30日受理)

The Catalytic Activity and Selectivity of Chemical Treated Clinoptilolite in the Conversion of Methanol

Harumi SAKOU, Masahiro NITTA and Kazuo AOMURA

(Received June 30, 1985)

Abstract

The catalytic activity and selectivity of clinoptilolites modified with HCl, NH_4Cl , H_2SO_4 and NH_4HSO_4 were determined by the conversion of methanol to hydrocarbons. The conversion to hydrocarbons increased with the increase in degree of proton exchange. The hydrocarbons produced were essentially only aliphatic compounds with the number of carbon atoms of 6 or below, mainly $\text{C}_2\text{-C}_5$ olefins. The removal of Al by acids from the clinoptilolite framework enlarged the pore size and resulted in the decrease of the selectivity for $\text{C}_2\text{-C}_4$ olefins, however, the deposition of sulphur from H_2SO_4 or NH_4HSO_4 on the surface decreased the pore size and increased the selectivity up to 83 wt% at almost 100% conversion. The surface properties of the modified catalysts were investigated by means of XRD, XPS and heat of immersion. It was found out that the strong Brönsted acid sites formed by hydrogen ion exchange and molecular shape-selectivity due to the pore, of which size was precisely controlled by the deposition of SO_4^{2-} ions, are the dominant factors for the catalytic activity and the product selectivity in this reaction, respectively.

1. 緒 言

ゼオライトは SiO_4 , AlO_4 の四面体がそれぞれの頂点を共有し、三次元網状骨格構造を持つアルミノケイ酸塩の一つであって、均一な細孔により分子ふるい作用を示すこと、イオン交換能を有すること、比蒸気圧の低いところでも大きな水蒸気吸着能を有することなどのために古くから多くの研究が行なわれてきた¹⁾。ゼオライトは天然に産出し、また合成も可能であり、特に合成ゼオライトは、Breck らがシリカーアルミナゲルを原料として常圧下でA型、X型、Y型ゼオライトを合成して以来²⁾、吸着剤、触媒あるいは触媒担体として広く石油精製および石油化学工業に用いられるようになり、今日なお性能の向上を目指して新規ゼオライトの合成およびその特性に関する研究が活発に進められている³⁾。一方、天然に産出するゼオライトは40種以上もあるが、天

* 共通講座(化学系)工業分析化学第二講座

** 現在旭川工業高等専門学校, 旭川市春光台2-2

然ゼオライトは純度が低いこともあり、その物理化学的性質の検討や用途開発研究は合成ゼオライトに比べて遅れている。しかしわが国においてはゼオライトを含む凝灰岩が広く産出し、これらの凝灰岩中のゼオライトは純度も高く、埋蔵量も多いことが報告されており⁴⁾、またそれら天然ゼオライトは耐熱性、耐酸性に秀れていることが知られている^{5,6)}。クリノプチロライトは、近年、北海道、東北地方をはじめ日本各地に産出することが明らかにされており⁷⁾、その埋蔵量も豊富で、有効利用が望まれている。クリノプチロライトは10員環構造の大孔(0.44×0.72 nm)と8員環構造の2種の小孔(0.40×0.55, 0.41×0.47 nm)を有することが明らかにされており^{8,9)}、この細孔により分子フルイ作用を示すことが鳥居らによるガス吸着の研究で確認されている¹⁰⁾。また、合成ゼオライトと同様にその水素イオン交換体は強酸性を発現することが十分に考えられる。クリノプチロライトのこれらの特性は、選択的吸着剤あるいは固体酸触媒としての利用の可能性を示唆する。

化石エネルギー資源の枯渇や供給不安が指摘されている現在、石油化学工業において重要な原料である低級オレフィンに石油以外から得ようとする試みは世界的な技術開発課題となっている。その一つとして、大量かつ安定な供給が見込まれているメタノールから低級オレフィンなどの有用な炭化水素を合成する方法がある。このメタノールの炭化水素への転化反応に有効な触媒として、“ZSM-5”を代表とする高シリカゼオライトやヘテロポリ酸が知られており³⁾、この反応に対するゼオライト触媒の活性および生成物選択性は触媒の表面酸性(Brönsted酸性)および細孔構造(0.5~0.6 nm)に強く依存する¹¹⁾。このことは、強いBrönsted酸点と目的炭化水素の分子径と同程度の均一な径の細孔を有する固体は、本反応の触媒として有望であり、選択的炭化水素合成の可能性を有する。したがって、メタノールの炭化水素への転化反応に有効な触媒としての必要条件を満たす性質を持っているクリノプチロライトは、本反応に対し、有効な触媒となり得ることが期待される。

本研究は、鉱酸および塩類で化学処理したクリノプチロライトのメタノールの炭化水素への転化反応に対する触媒活性および生成物選択性を測定し、同時にそれらと化学分析、X線回折、XPS、浸漬熱および比表面積測定により調べた表面性質との関係を明らかにし、天然ゼオライトの有効利用に関する基礎資料を得ることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 原料および化学処理

(i) 原料

本研究に使用したクリノプチロライト系凝灰岩(以後、単にクリノプチロライトと略す)は、秋田県二ツ井町産である。この原岩のX線回折分析による結果をTable 1に示す¹²⁾。クリノプチロライト含有量は75.2 wt%である。これを16~42 meshにそろえたものを出発物質(以後、単に

Table 1. Mineral composition of clinoptilolite-tuff from Futatsui, Akita Prefecture, Japan¹²⁾

Clinoptilolite	75.2 wt%
α-Quartz	1.9 wt%
α-Cristobalite	5.0 wt%
Feldspar	3.4 wt%
Mica	1.8 wt%
Amorphous materiales	12.7 wt%

NC と略す) とした。

NC は塩化アンモニウム飽和水溶液の入ったデシケータ中に保存し、吸湿量一定の試料を各測定に供した。

メタノールは関東化学(株)の試薬超特級を使用した。

(ii) 化学処理

化学処理に用いた試薬は市販特級品を使用した。

塩酸および塩化アンモニウムによるイオン交換は、10 g の NC を所定濃度 (Table 2 参照) の水溶液 100 ml 中 80°C で 24 時間浸漬後、滷過し、蒸留水で塩化物イオンが消失するまで洗浄した。これを 110°C で 10 時間乾燥させてから、塩化アンモニウム飽和水溶液の入ったデシケータ中に保存した。そしてこの吸湿量一定の試料を各測定に供した (NCH-1 ~ 5)。

また、硫酸および硫酸水素アンモニウムによる処理は、室温にて NC 10 g を所定濃度 (Table 2 参照) の水溶液 100 ml 中に 24 時間浸漬し、滷過後、風乾した。これを空气中 500°C で 3 時間焼成した後密封し、測定直前に開封して試料とした (NCH-6 ~ 13)。

2.2 触媒反応装置および操作

メタノール転化反応は、通常の常圧固定床流通管式反応装置により行なった。触媒は約 0.5 g を秤量し反応管 (SUS 304 製, 10 mm ϕ × 300 mm) の中心部に入れ、上下に石英ガラスをつめて固定し、ヘリウム気流中 400°C で 3 時間前処理した後、所定の反応温度に設定した。

メタノールは 5°C に保った恒温槽中の飽和器に入れ、キャリアーガスを通ずることにより飽和蒸気 (5.3 kPa) を 10 ml \cdot min⁻¹ で反応管へ導入した。メタノール蒸気の飽和器出口から反応管を経てガスクロマトグラフまでは、メタノールおよび反応生成物が系内に凝縮することを防ぐため、配管外壁にニクロム線を巻いて約 60°C に保温した。また、反応管出口には自動ガスサンプラー (ガスクロ工業(株), GS-5000 A) を接続し、一定時間毎にサンプリングされた出口ガスをガスクロマトグラフへ導入した。

生成物は 2 台のガスクロマトグラフを用いて分析した。1 台は水素炎イオン化型検出器付きの日立製作所製, 663-30 で、それにピーク記録と定量計算のためのインテグレーター ((株)島津製作所, C-R 1 A) を接続した。カラムは 100 m キャピラリーカラム (OV-101) を用い、0°C から 180°C まで 3 段階昇温分析により、炭素数が 4 以上の炭化水素生成物分布を測定し定量した。他の 1 台は熱伝導度型検出器付きの日立製作所製, 063 で、カラムは Porapak S (4 mm ϕ × 1.5 m) を使用し、60°C の恒温分析により、炭素数 3 以下の低級炭化水素、水、一酸化炭素および二酸化炭素を定量した。

2.3 化学分析

通常のケイ酸塩分析法にしたがった。NH₄⁺ イオンおよび SO₄²⁻ イオンはイオンクロマトグラフィにより定量した。

2.4 浸漬熱測定

浸漬熱は固体表面と液体分子との相互作用に由来するので、浸漬液に塩基物質を用いれば測定される熱量はその固体の表面酸性をよく反映し、その尺度となる¹³⁾。

本研究で使用した熱量計は双子型恒温壁熱量計 ((株)東京理工製, TIC-2D) で、恒温槽の温度制御を向上させるために交流安定化電源 ((株)松永製作所) を用いた結果、 $\pm 3 \times 10^{-2}$ °C の精度を得た。

パイレックスガラス製アンプル(12 mm ϕ ×30 mm)に試料約 0.5 g を秤取し、これを 400℃、 $<1.3\times 10^{-3}$ Pa の条件で 3 時間加熱排気処理をしたのち溶封し、熱量計にセットした。浸漬液として 0.1 M n-ブチルアミン/ベンゼン溶液 90 ml を用い、40℃の熱平衡に達した後アンプルを破壊し、測定を開始した。系の熱当量決定のため、各測定毎に浸漬液内のヒーターに一定電流を流して検量した。この浸漬熱測定に対する全誤差は $\pm 4\%$ であった。

各試料への n-ブチルアミンの吸着量、すなわち表面酸点の数(酸量)を知るために、浸漬前後の浸漬液の濃度変化をガスクロマトグラフ((株)柳本製作所製, G-1800)により測定した。カラムは Chromosorb-103 (4 mm ϕ ×1 m) を使用し、160℃の恒温分析を行なった。

2.5 X線分析

化学処理による結晶構造崩壊の有無を調べるために、試料を粉碎して、X線回折装置(理学電気(株)製)により、線源として CuK α 線を用い、加速電圧 30 kV、電流 20 mA で測定した。クリノプロチロライトの結晶度は、主要ピークである(132)面および(052)面のピークの強度変化から算出した。

2.6 XPS

硫酸および硫酸水素アンモニウム処理したクリノプロチロライト試料について、担持硫黄の存在形態を知るために、X線光電子分光分析(XPS)を行なった。

測定装置は英国 Vacuum Generators 社製 ESCA 3 型で、線源として MgK α 線を用い、加速電圧 12 kV、電流 10 mA で、 $<1.3\times 10^{-6}$ Pa の条件下で粉末試料を測定した。

S/Al の比を求めるための定量分析法として下式を用いた。

$$\frac{n_s}{n_{Al}} = \frac{I_s B_{Al} \sigma_{Al} \{1 - \exp(-t/\Lambda_{Al})\}}{I_{Al} B_s \sigma_s \{1 - \exp(-t/\Lambda_s)\}} \exp \left\{ -l \left(\frac{1}{\Lambda_{Al}} - \frac{1}{\Lambda_s} \right) \right\}$$

ここで I はスペクトル強度、B は分光器の明るさ、 σ は光イオン化断面積、t は試料の厚さ、 Λ は光電子の脱出深度と脱出角の関数である。また l の値は、炭化水素による試料表面の汚染層に由来する C_{1s} の強度 I_c と汚染層が充分厚い時の強度 I_c^{max} の比から次のように与えられる。

$$l = -\Lambda_c \ln \{1 - (I_c/I_c^{\max})\}$$

本実験条件下では $t \gg \Lambda$ であるため t の項が、また汚染が少なく Λ_s と Λ_{Al} が近い値であるため l の項がそれぞれ無視できる。

結合エネルギーは C_{1s} (285.0 eV) を基準として補正した。また、定性定量分析用標準物質として KAl(SO₄)₂ および NiS を使用した。

2.7 n-デカンの水素化分解

試料約 0.5 g を Pt との重量比が 100 対 1 になるように Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ 水溶液中に含浸し、60℃で 10 時間乾燥させた試料を、メタノール転化反応装置と同一の反応装置を用い、400℃で酸素気流中さらに水素気流中で 1 時間ずつ処理後、所定の反応温度に設定した。水素と n-デカンのモル比が 150 対 1 のガスを、流速 10 ml·min⁻¹ で反応管へ導入した。反応温度は 100℃から 400℃まで 10℃あるいは 20℃毎に昇温設定して反応を行なった。

反応生成物分析法は 2.2 で述べたものと同様である。

2.8 比表面積測定

試料約 0.3 g を 400°C, 1 時間, $<1.3 \times 10^{-1}$ Pa で処理後, -196°C で窒素および酸素の吸着量を測定し, BET 法により比表面積を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 化学処理したクリノプチロライトの化学組成

化学処理したクリノプチロライトの化学分析値を Table 2 に示す。塩酸処理したクリノプチロライトの NCH-2 および 3 は, 他処理試料に比べて著しく Fe および Al の溶出が見られ, そのため Si/Al の増大が著しい。また Na^+ イオン, K^+ イオン, Mg^{2+} イオンおよび Ca^{2+} イオンは, 塩化アンモニウム処理により最も高いイオン交換率を示した。

硫酸および硫酸水素アンモニウム処理について, イオン交換率と担持イオウ量の変化を処理濃度に対して示したのが Fig. 1 である。これより明らかに, 硫酸水素アンモニウム処理では低濃度処理でも著しいイオン交換を示し, 塩化アンモニウム処理と同様に NH_4^+ イオンによる交換が容易であることがわかる。また, 硫黄の担持量増加率も硫酸水素アンモニウム処理の方が著しいがその原因は不明である。

3.2 化学処理したクリノプチロライトの結晶度

化学処理したクリノプチロライトの X 線回折による結晶度の変化を Table 3 に示す。

アンモニウム塩でイオン交換した試料は, 結晶がほぼ維持されていることがわかる。

15 N 塩酸処理により脱アルミニウムして Si/Al 比が約 15 となったクリノプチロライトでも, その結晶構造を保持していることが知られているが¹⁴⁾, 本研究結果とは一致しない。すなわち鉍酸処理では, クリノプチロライトの主要回折ピーク強度が約 80% にまで低下している。この結果は, 鳥居らの結果と類似している¹²⁾。

3.3 メタノール転化反応

クリノプチロライト触媒上のメタノール転化反応結果を Table 4 に示す。クリノプチロライト触媒は, メタノールを容易に炭化水素へ転化することがわかる。この結果は, 予想通り, クリノプチロライト表面上に本反応に有効な活性点, すなわち強い Brönsted 酸点が存在することを示す。生成した炭化水素は主に炭素数が 2 から 5 ($\text{C}_2 \sim \text{C}_5$) の直鎖オレフィンであり, 炭素数が 6 以上 (C_{6+}) の炭化水素の生成, とりわけ芳香族炭化水素の生成は極微量であった。これは, クリノプチロライトの細孔径が大孔 (0.44~0.72 nm) および小孔 (0.40~0.55 nm, 0.41~0.47 nm) ともその有効細孔径がベンゼンの運動分子径 (0.585 nm) よりも小さく, 直鎖低級炭化水素分子径に近いと, 細孔を有するゼオライト触媒の特性の一つである活性錯合体規制あるいは生成物規制に基づく分子形状選択性により, 芳香族や C_{6+} の大きな分子の生成が抑制されたものと考えられる。

窒素分子の運動分子径 0.365 nm は大孔, 小孔とも侵入し得る大きさであるが, 未処理のクリノプチロライト (NC) は金属カチオンが細孔出入口に存在しているため, また窒素沸点温度 (-196°C) においては窒素分子の拡散が充分でなく, 大孔, 小孔ともにその有効孔径は 0.365 nm より小さくなっていると考えられる。したがって窒素沸点温度での NC への窒素分子吸着により求めた測定値 $24.7 \text{ m}^2/\text{g}$ は外表面積に相当すると考えられる。

細孔出入口の金属カチオンを水素イオン交換により除いた 0.5 M 塩化アンモニウム処理試料を

Table 2. Chemical composition of modified clinoptilolites

Sample	Treatment	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻	Ig. loss ^b	H ⁺ exchange	Si/Al
		wt%										%
NC	—	70.3	11.3	2.10	3.69	0.478	0.953	0.657	<0.024	10.5	7	5.5
NCH-1	0.1M HCl	71.0	9.58	0.975	2.94	0.385	0.906	0.506	—	12.9	23	6.3
NCH-2	1.0M HCl	74.8	6.58	0.310	1.76	0.180	0.200	0.370	—	12.4	50	9.6
NCH-3	1.0M HCl ^a	76.0	5.77	0.294	1.29	0.155	0.140	0.320	—	13.5	56	11.2
NCH-4	0.05M NH ₄ Cl	71.7	11.5	1.06	3.88	0.463	0.914	0.579	—	9.88	24	5.3
NCH-5	2.0M NH ₄ Cl	72.3	11.0	0.272	0.591	0.167	0.231	0.524	—	12.9	82	5.6
NCH-6	0.05M H ₂ SO ₄	71.8	10.4	1.48	3.14	0.435	0.933	0.500	0.052	10.3	16	5.8
NCH-7	0.1M H ₂ SO ₄	72.7	10.5	1.23	3.71	0.405	0.780	0.577	0.17	9.77	19	5.9
NCH-8	0.5M H ₂ SO ₄	72.8	10.4	0.780	3.43	0.404	0.628	0.592	0.33	8.89	31	6.0
NCH-9	1.0M H ₂ SO ₄	73.7	10.3	0.510	2.70	0.411	0.663	0.591	1.30	9.11	42	6.1
NCH-10	2.0M H ₂ SO ₄	73.4	10.0	0.350	1.94	0.387	0.674	0.547	3.44	10.5	51	6.2
NCH-11	0.1M NH ₄ HSO ₄	71.4	11.0	0.680	3.29	0.409	0.600	0.579	0.28	10.7	48	5.5
NCH-12	0.5M NH ₄ HSO ₄	73.0	11.0	0.385	2.13	0.402	0.500	0.586	2.10	10.6	56	5.7
NCH-13	1.0M NH ₄ HSO ₄	72.9	11.0	0.340	1.50	0.374	0.464	0.570	3.14	10.7	64	5.6

^a Repeated three times. ^b Ignition loss at 500°C.

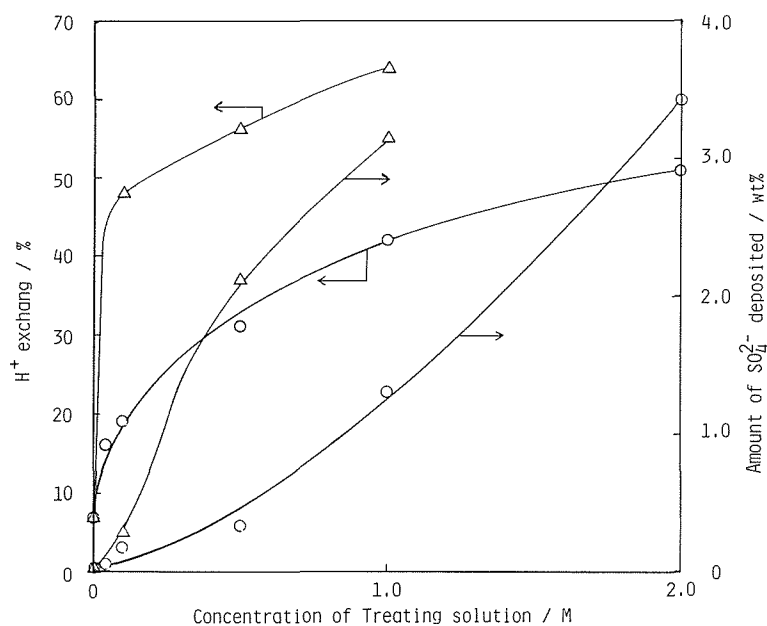


Figure 1. Relationship between Concentration of Treating solution and H⁺ exchange, Amount of SO₄²⁻ deposited. ○ : H₂SO₄ treated ; △ : NH₄HSO₄ treated

Table 3. Ratio of X-ray peak intensity of modified clinoptilolites

Sample	NC	NCH-2	NCH-3	NCH-5	NCH-7	NCH-8	NCH-10	NCH-13
Peak Intensity (%)	(100)	81.7	78.0	100	92.4	90.0	82.0	95.6

Table 4. Conversion of methanol over modified clinoptilolites

Catalysts	NC				NCH-									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Conversion, ^a %	92.4	97.6	97.9	99.5	99.7	100	96.3	96.3	98.5	98.3	87.2	99.8	100	100
total														
CH ₃ OCH ₃ ^b	17.6	2.9	0.2	0	0	0	1.6	3.2	0.3	3.0	31.7	0	0	0
CO+CO ₂ ^b	20.4	13.3	5.9	8.3	14.7	4.6	13.9	15.6	15.3	12.7	17.0	9.6	13.8	12.5
Hydrocarbons ^b	12.8	36.1	38.8	33.0	41.3	43.0	33.7	31.2	37.0	27.9	6.7	40.8	39.4	39.5
CH ₄	6.6	4.2	4.1	5.1	6.0	10.0	3.4	7.8	5.1	13.2	61.9	5.0	16.8	9.6
C ₂ H ₄	8.5	4.8	5.8	8.0	9.1	13.9	6.5	6.3	9.9	19.4	11.4	9.2	13.5	16.2
C ₂ H ₆	0.7	0.4	0.7	1.0	0.9	2.4	0.6	0.4	1.5	2.7	12.2	0.7	1.3	2.4
C ₃ H ₆	54.5	21.8	11.8	16.8	45.1	29.5	47.7	48.1	51.6	37.8	9.1	41.2	34.3	35.5
C ₃ H ₈	3.7	2.6	1.9	3.4	2.9	9.4	3.5	2.9	1.2	4.3	3.8	3.0	4.7	6.9
C ₄ H ₈	16.5	20.3	11.6	12.9	21.7	18.9	22.7	20.7	21.5	18.5	1.6	22.8	18.3	19.3
C ₄ H ₁₀	0	0.9	2.2	2.2	1.6	3.1	1.5	1.5	1.8	1.4	0	1.6	1.8	1.9
C ₅₊ ^c	9.5	44.5	59.4	47.7	12.7	12.6	14.0	12.3	7.5	2.7	0	16.5	9.3	8.2
Aromatics	0	0.5	2.4	2.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0
Selectivity, ^d	79.5	46.9	29.2	37.7	75.9	62.3	76.9	75.1	83.0	75.7	22.1	73.3	66.1	71.0

^a Reaction temperature : 350°C, W/F : 336 g·h·mol⁻¹. ^b wt%; H₂O and H₂ were also produced and only the former was determined quantitatively. ^c C₅₊ indicates hydrocarbons with 5 carbon atoms, except aromatics. ^d C₂-C₄ olefins/total hydrocarbon; wt%

窒素分子吸着で測定すると、表面積は 407.9 m²/g の値を示し、これは窒素分子の拡散が充分可能となったため、全表面積の値を示すと考えられる。

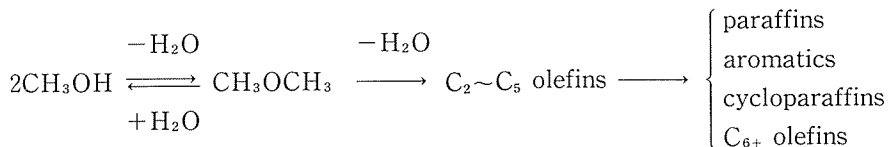
酸素分子 (0.346 nm) で NC の表面積を測定すると 197.9 m²/g となり、これは外表面積と全表面積の中間の値であり、酸素分子が窒素分子よりわずかに小さいので大孔内のみ侵入拡散が可能となったためと思われる。したがってこのみかけの表面積は大孔内表面積 (含外表面積) に相当すると考えられる。

こうして BET 法によるクリノプチロライトの表面積測定の結果、外部表面積、大孔内表面積および小孔内表面積の比は、1 : 7 : 7 であることがわかり、大孔内および小孔内表面が主要な反応の場となるので、一部の触媒で見られた微量の芳香族炭化水素や C₆₊ 脂肪族炭化水素の生成は、触媒外部表面での反応によるものと考えられる。

以下に、触媒の活性および生成物選択性に対する化学処理法の効果をまとめる。

(i) 未処理

未処理のクリノプチロライト (NC) は、メタノールの炭化水素への転化率は低いが、低級オレフィンを選択的に生成し、特にプロピレンの生成量は全炭化水素中 55 wt% にも達した。本反応は次の反応経路にしたがって進行することが知られている³⁾。



したがって、このような生成物分布は本反応における低転化率時の一般的挙動であるが、プロピレンの高い生成率は他の触媒には見られない特徴である。

NC が化学処理したクリノプチロライトに比べて最も低い活性を示すのは、水素イオン交換率

が最小のため活性点である Brønsted 酸点が少ないこと、および酸点の酸強度が低いことに起因する。

(ii) 塩酸処理

塩酸処理試料の NCH-1~3 は、触媒活性が向上し、メタノールの炭化水素への転化率が著しく増大する。NCH-1 と NCH-2 の活性にほとんど差が無いことより、約 20% の水素イオン交換により触媒の全表面が反応の場として有効になるとと思われる。すなわち、20% の金属カチオンは小孔入口付近に存在し有効細孔径を減少させていたものと考えられる。

生成炭化水素中の $C_2 \sim C_4$ オレフィンの生成量の割合 (wt%) を $C_2 \sim C_4$ オレフィン選択率と定義すると、これは NC に比べて逆に減少している。このことは、塩酸処理によりクリノプチロライトの結晶骨格からの脱アルミニウムおよび金属カチオンの H^+ イオンによるイオン交換 (Table 2) が生じてみかけの細孔径が増大するため、メタノール分子が細孔内に容易に侵入、拡散できるようになり、さらに C_{5+} (2-メチル-2-ブテンが主成分) が多量に生成することから、生成物規制が大幅に緩和したことによる形状選択性の変化を表わしている。

この塩酸処理による細孔構造の微妙な変化を確かめるため、NCH-2 について、ゼオライトの細孔構造推定法¹⁵⁾ の一つである n-デカンの水素化分解反応を利用した。これは、細孔構造が既知の数種のゼオライトを用いて n-デカンの水素化分解を行ない、反応結果を細孔構造の違いによっておおむね分類し、細孔構造が未知のゼオライトにおいても同様の反応を行なわせてその結果からどの分類に属するかを見出し、どのゼオライトと類似の構造を有しているかを推定する方法である。Fig. 2, 3 に示す反応結果から、NCH-2 は 10 員環もしくは 12 員環からなる細孔構造のゼオライトに類似することがわかった。クリノプチロライトはもともと 8, 10 員環細孔構造であるから、これはみかけの細孔径が拡大したという前記の推定を支持する。また、鳥居らは、本研究と同一試料を用いて、鉍酸処理による脱アルミニウムと脱金属カチオンによって全ての細孔径が 0.43 nm 以上に拡がることを報告しており¹²⁾、上記の結果と一致する。

1.0 M 塩酸処理を繰り返した NCH-3 の炭化水素生成活性は NCH-2 のそれに比べて若干低下するが、これは Si/Al 比 (Table 2) がかなり増大していることから、結晶骨格からの脱アルミニ

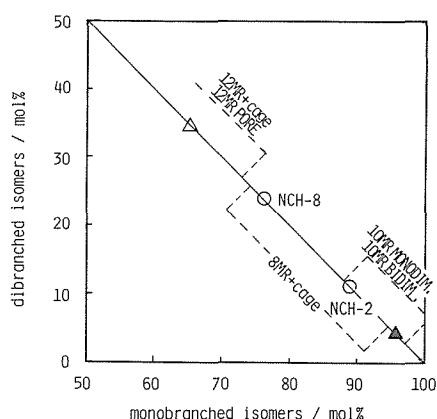


Figure 2. Relative distribution of mono-against dibranched isomers from n-decane obtained at the maximum isomerization conversion ($-MR = -$ membered ring). \triangle : Faujasite¹⁵⁾, \blacktriangle : ZSM-5¹⁵⁾

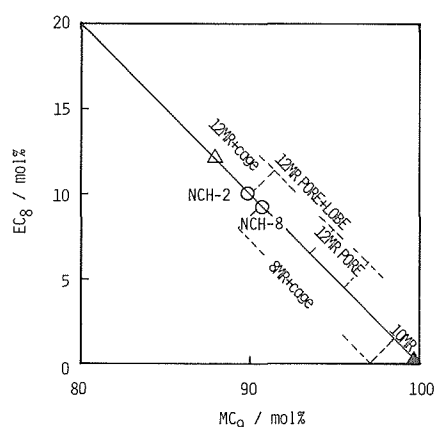


Figure 3. Yield of ethyloctane (EC_8) against methylnonane (MC_9) isomers from n-decane obtained at 5 mol% isomerization conversion. \triangle : Faujasite¹⁵⁾, \blacktriangle : ZSM-5¹⁵⁾

ウムがかなり進行し、結晶構造の崩壊が生じていることを示唆する。事実、粉末X線回折結果は、NCH-2のピーク強度がNCの82%であるのに対し、NCH-3のそれは78%に低下している。

(iii) 塩化アンモニウム処理

クリノプロクロライトを塩酸で処理すると、イオン交換により Brönsted 酸性が高まったために活性は著しい向上を示したが、同時に脱アルミニウムも生じたために細孔径の拡がりが著しく、 $C_2\sim C_4$ オレフィン選択性が低下したり、結晶構造の一部崩壊をもたらした。そこで中性塩溶液中、金属カチオンをまずアンモニウムイオンで交換したものを 400°C で焼成することによって脱アンモニアし、Brönsted 酸点を触媒表面上に形成する方法をとった。この処理法により、Table 2 の NCH-4 および 5 に見られるように、脱アルミニウムを生起せずにイオン交換率を著しく増大することができた。NCH-4 の触媒反応結果から、イオン交換率が 20% で炭化水素への転化率が急上昇し、強い Brönsted 酸点を形成したことがわかる。それは、3.3 (i) の推定を支持した。

さらに、NCH-5 の $C_2\sim C_4$ オレフィン選択性は、高イオン交換率にもかかわらず塩酸処理試料よりずっと良好である。これは、骨格からの脱アルミニウムが生じないために細孔径の著しい拡大は起こらず、 C_{5+} の炭化水素の生成が抑制されるためである。しかし、NCH-5 は NC に比べ $C_2\sim C_4$ オレフィン選択性が若干低下しており、これは水素イオン交換が進むにしたがって大孔の孔径が若干拡がるためであろうと考えられる。

(iv) 硫酸処理

クリノプロクロライトの本反応に対する触媒活性を向上させるためには、含有金属カチオンを水素イオンで 20% 以上交換すれば良いこと、しかし、そのイオン交換および脱アルミニウムにより細孔径を必要以上に拡大すると、 $C_2\sim C_4$ オレフィン選択率が低下することが前節までの結果で明らかになった。そこで次に、活性の増大と共に生成物選択性の向上を目的として、クリノプロクロライトを硫酸で処理して水素イオン交換を行なうと共に、硫酸根を触媒表面に担持させることによって形状選択性の制御を試みた。

Table 4 に見られるように、硫酸処理試料も NCH-10 を除いて全て高い触媒活性を示した。この活性は、予想通り、金属カチオンの水素イオン交換による Brönsted 酸点の形成に基づく。イオン交換率 16% の NCH-6 でさえ、その炭化水素収率は NC の 3 倍近くあることから、原料クリノプロクロライトを本反応の有効な触媒とするためには、NCH-1 および 4 の結果をも考え合わせると、最小限 15~20% の水素イオン交換が必要であることが確認される。しかし、イオン交換率の増大と共に $C_2\sim C_4$ オレフィン選択性が向上していること (NCH-6~8) から、脱アルミニウムをとまなう硫酸処理によって拡大されるであろう細孔径は、大きい分子の C_{5+} や芳香族 (ベンゼン、0.585 nm) を容易に拡散し得るほどには拡がっていないことがわかる。また、ZSM ゼオライト触媒 (細孔径 0.55 nm) では相当量生成する分枝炭化水素のイソブタン (0.56 nm) も本研究では全く検出されない。

Fig. 4 に、化学分析により得られた硫酸根担持量と、炭化水素への転化率および $C_2\sim C_4$ オレフィン選択率との関係を示す。低 SO_4^{2-} 担持量 (~3500 ppm) において、硫酸処理濃度の増加と共にイオン交換率も増大し (Table 1)、すなわち、Brönsted 酸点が増加するため活性は向上する。また、 SO_4^{2-} 担持量 1500 ppm 付近までは、骨格からの脱アルミニウムおよび金属カチオンの水素イオン交換による細孔径の拡大効果が SO_4^{2-} 担持による細孔径の縮小効果よりも寄与が大きいため、一時的に $C_2\sim C_4$ オレフィン選択率が低下する。その後 SO_4^{2-} 担持量の増加と共に細孔径の縮小効果が支配的となり、 SO_4^{2-} 担持量 3500 ppm 付近 (NCH-8) で $C_2\sim C_4$ オレフィンを選択的に生成するのに最適の細孔径を形成することを示している。すなわち、 $C_2\sim C_4$ オレフィン選択率は

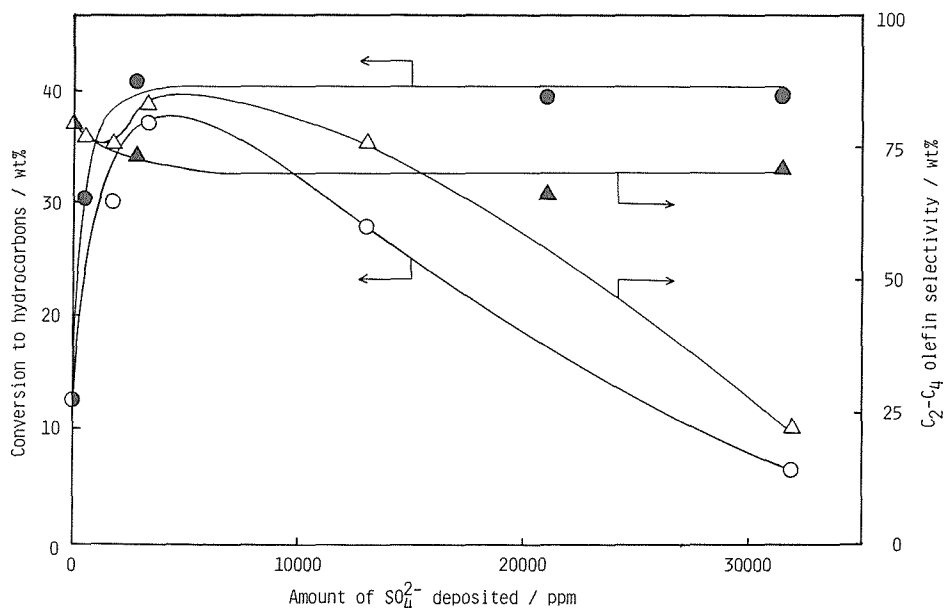


Figure 4. Relationship between Amount of SO_4^{2-} deposited and Conversion to hydrocarbons, $\text{C}_2\text{-C}_4$ olefin selectivity. \circ, \triangle : H_2SO_4 treated; \bullet, \blacktriangle : NH_4HSO_4 treated

83%に達し、プロピレンの選択率は全生成炭化水素中の約50%を占める。本反応に対するこのような高活性かつ高選択性触媒は今までに報告されていない。この硫酸根による細孔径縮小効果がさらに進むと、反応生成物中のより小さい分子しか拡散できなくなり(NCH-9)、遂には細孔が狭められすぎて反応物規制が働き、メタノールの内部表面活性点への到達が困難になるために触媒活性の低下をきたすことになる(NCH-10)。このNCH-10の著しい低活性は、脱アルミニウムによる構造の一部崩壊にも原因があるものと思われる。

NCH-2で適用したゼオライトの細孔構造推定法の一つであるn-デカンの水素分解反応をNCH-8について行なった結果(Fig. 2, 3), その細孔構造は酸素8員環細孔を有するゼオライトに類似していることがわかり、クリノプチロライトの大孔である10員環細孔径がかなり縮められているものと推定された。このように、硫酸処理においてクリノプチロライトの形状選択性が向上した理由は、イオン交換と脱アルミニウムによって広げられた細孔径が硫酸根の担持によって縮小され、その結果大きな分子である芳香族および炭素数が6以上の脂肪族炭化水素の拡散が規制され、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 直鎖脂肪族炭化水素のみ拡散が容易な細孔径となったためと考えられる。また、イソブタンおよび C_{5+} の主成分である2-メチル-2-ブテンをほとんど生成しないことより、その有効細孔径は0.38 nm以上0.55 nm未満であると推定される。

(v) 硫酸水素アンモニウム処理

上記の処理方法のうち、塩化アンモニウム処理は骨格からの脱アルミニウムが無い場合細孔径は0.56 nm以上には拡大せず、また硫酸処理では硫酸根の担持により細孔径を微妙に制御できることがわかった。そこで、脱アルミニウムを起さずに硫酸根を担持させるために、硫酸水素アンモニウム処理を行なった。

Table 2で明らかなように、硫酸水素アンモニウム処理のNCH-11~13では硫酸根は担持したが、Si/Al比の増大が見られず骨格からの脱アルミニウムは生じていない。

硫酸水素アンモニウム処理したクリノプチロライト触媒上でのメタノールの炭化水素への転化率は同濃度硫酸処理に比べて高く (Table 4), これは硫酸水素アンモニウム処理の方がイオン交換率が高いことに帰因する。さらに, 硫酸処理において最高の $C_2 \sim C_4$ オレフィン選択率 (83%) を示した NCH-8 と比べて, 同濃度の硫酸水素アンモニウム処理をした NCH-12 の選択率 (66%) は低い。これは, NCH-12 の SO_4^{2-} 担持量が NCH-8 に比べて約 6 倍であり, 細孔径が過度に縮小したため C_3, C_4 の生成が抑制されたためとも考えられるが, 一方 C_{5+} の選択率には両者間で大差が無いので, 活性点の変質に起因することも考えられる。すなわち, 細孔径の過縮小により活性が著しく低下した NCH-10 と同程度の SO_4^{2-} 担持量を有する NCH-13 では触媒活性および選択性の大きな低下は見られないことから, SO_4^{2-} の担持が単に細孔径の制御のみで無く活性点の性質, 例えば酸強度に影響をおよぼしていることが考えられる。また, 硫酸処理において生ずる脱アルミニウムが活性点の近傍の環境, すなわち局所構造に大きな影響を与えることは十分に考えられることであり, 細孔径とともに酸性も, 活性および選択性の重要な支配因子であることは明らかである。

3.4 担持硫酸根の存在形態

クリノプチロライトを硫酸または硫酸水素アンモニウムで処理すると, 触媒上に硫酸根が担持されて, その細孔径を縮小することが反応結果から推定された。その硫酸根の触媒表面上での存在形態を確かめることは, 触媒作用をより明らかにするために必要である。

物質中の元素の原子価状態や結合状態の研究法として XPS が有り, XPS によって測定した硫黄原子の結合エネルギーの化学シフトから, 担持硫黄の化学種を同定することが可能である。得られた XPS のスペクトルは, その他一連の硫黄化合物の結果とともに Table 5 に示した。

触媒上に担持された化学種中の S 原子の S_{2p} 軌道の結合エネルギーは 169.6~170.5 eV であり, それは NiS や S (単体硫黄) の S 原子の結合エネルギー 162.9 eV とは異なり, $KAl(SO_4)_2$ や $PdSO_4$ 中の S 原子の結合エネルギーと一致する。したがって, 触媒上の硫黄は原子価が +6 価であり, 硫酸イオン (SO_4^{2-}) の形で存在していることがわかる。これは硫酸処理 (NCH-8, 9) でも硫酸水素アンモニウム処理 (NCH-12) でも同様であり, また処理溶液濃度の変化, すなわち SO_4^{2-} 担持量の大小に対しても同一の結果が得られた。

同時に測定した S 原子と Al 原子の XPS スペクトル測定の結果, 触媒表面から 2.0 nm の内層までの S/Al 比が化学分析値から算出した値よりも大きいこと, また全ての硫黄が外表面上に担持されたと仮定して求まる値よりずっと小さいことから, SO_4^{2-} イオンはクリノプチロライト触媒

Table 5. Binding energies and surface composition by XPS

Sample	S_{2p} ^a	S/Al ^b			Ref.
		chem. anal.	XPS _{obs}	XPS _{calc} ^c	
$KAl(SO_4)_2$	169.7	2.0	(2.0)	—	
$PdSO_4$	168.8	—	—	—	[16]
S	162.9	—	—	—	[16]
NiS	162.9	—	—	—	
NCH-8	170.5	0.017	0.046	0.18	
NCH-9	169.6	0.067	0.084	0.76	
NCH-12	169.8	0.10	0.10	1.04	

^a eV, ± 0.2 . ^b Mole ratio. ^c Assuming the deposition on the external surface only.

の細孔入口付近に濃縮して存在しているものと推定される。しかし、 SO_4^{2-} イオン担持量が増した NCH-9 および 12 では S/Al 比の XPS 測定値が化学分析値に近づいており、このことは SO_4^{2-} が細孔入口付近だけでなく内部表面にまで次第に拡散担持されて行くことを示している。

SO_4^{2-} イオンは 3300 ppm 担持の場合 (NCH-8)、触媒外部表面にのみ担持したとしてもその被覆程度は計算上単分子層以下であることから、運動分子径が 0.43~0.45 nm の $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ オレフィンを選択的に生成するのに最適の細孔径になるためには、 SO_4^{2-} が細孔入口付近に局在化して存在することになる。

3.5 表面酸性と触媒活性との関係

化学処理クリノプロライトの表面酸性を求めるために行なった n-ブチルアミン溶液への浸漬熱測定および吸着塩基量の測定結果を Table 6 に示す。未処理の NC は触媒活性が低いにもかかわらず、硫酸水素アンモニウム処理の高活性な NCH-12 とほぼ同一の熱量および吸着量を示した。n-ブチルアミン (0.43 nm) は NC の小孔内にはほとんど侵入拡散できないと思われ、事実、n-ブチルアミン吸着量は極めて少ない。高い水素イオン交換率の NCH-12 も同様の吸着量であることから、イオン交換で拡大した細孔が SO_4^{2-} イオンの担持によって再び 0.43 nm 前後に縮小したことが考えられるが、酸性が低下したためとも考えられる。NCH-12 と同程度の吸着量を示す塩化アンモニウム処理の NCH-4 は、水素イオン交換率、すなわち Brönsted 酸点が少ないにもかかわらず高い熱量を示すことから、後者の推定の方が妥当と思われる。すなわち前述のように、 SO_4^{2-} イオンの担持は活性点の酸性に影響をおよぼすものと考えられる。また NCH-4 の浸漬熱は、20%イオン交換によって増加した Brönsted 酸点との相互作用により生じたものであるから、この酸性の増加が活性の向上に寄与していることは明らかである。

塩酸処理した NCH-2 では、イオン交換と脱アルミニウムにより細孔径が著しく拡がるために、n-ブチルアミンが容易に拡散して内部表面まで吸着されるようになるので、発熱量も吸着量も非常に大きい。これは Brönsted 酸点の増加を示しており、その触媒活性の増大と一致している。

硫酸処理した NCH-8 は浸漬熱が大きく酸性の増大を示しているが、アミン吸着量、すなわち酸点の数は NCH-2 の 1/6 であるから、酸点あたりの酸強度がずっと大きいことがわかる。このように、 SO_4^{2-} イオン担持により固体表面上に強酸点を生じ得ることは、他の酸化物でも見い出されている¹⁷⁾。高濃度の硫酸処理により活性が著しく低下した NCH-10 は、浸漬熱、塩基吸着量とも低く、これは SO_4^{2-} イオンの担持による細孔径の縮小と一部結晶構造崩壊の結果と考えられ、前節の推定を支持する。

Table 6. Heat of immersion and adsorption amount

Catalyst	Heat of immersion $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	Adsorption amount $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$
NC	74.2	0.018
NCH-2	95.2	0.576
NCH-4	78.0	0.017
NCH-8	90.2	0.093
NCH-10	54.6	0.022
NCH-12	72.8	0.016

3.6 表面構造と分子形状選択性

塩酸処理および硫酸処理クリノプチロライトの触媒作用とそれらの表面構造との関係を Fig. 5 に示す。

クリノプチロライトの結晶は、 0.44×0.72 nm の 10 員環細孔 (大孔) と 0.40×0.55 nm および 0.41×0.47 nm の 8 員環細孔 (小孔) に大別される 2 次元孔路構造を有することが知られているが⁹⁾、8 員環細孔中の C 軸方向の環孔中央に K^+ イオンが存在しているために、そのみかけの細孔径、すなわち有効細孔径は 0.38 nm 以下に減少している。したがって、未処理のクリノプチロライト (NC) では、 K^+ イオンの存在によりメタノール分子の拡散が十分でないことから、触媒活性は低い。

塩酸処理により K^+ イオンの水素イオン交換と脱アルミニウムが生じ、このみかけの細孔径の拡大が生じる。反応により C_{5+} 、特に 2-メチル-2-ブテン (0.55 nm) が多量に生成して来ることから大孔は 0.55 nm 以上に、また反応が十分に促進されることから小孔も全て 0.38 nm 以上になったと推定される (Fig. 5-A)。塩化アンモニウム処理では脱アルミニウムが生じないので塩酸処理ほど細孔は拡大しないが、イオン交換のみによって若干の拡大が生じて C_4 までの直鎖炭化水素 (~ 0.45 nm) は容易に生成するようになる。

一方硫酸処理では、脱アルミニウムと水素イオン交換により塩酸処理と同様に細孔径は拡大するが、同時に硫酸イオンの細孔入口付近から細孔内部表面へかけての担持によって細孔径の減少が起こり (Fig. 5-B)、 $C_2 \sim C_4$ オレフィン ($0.43 \sim 0.45$ nm) を優先的に生成する高度の分子形状選択性が発現する。硫酸水素アンモニウム処理ではイオン交換と硫酸イオン担持が生ずることから硫酸処理と同様の形状選択性の発現が期待されたが、 $C_2 \sim C_4$ オレフィン選択性は硫酸処理よりも低く、活性点の酸性も $C_2 \sim C_4$ オレフィン選択性支配因子の一つと考えられた。

3.7 触媒活性および選択性の経時変化

各試料によるメタノール転化反応の活性および選択性の経時変化を Fig. 6 に示す。一般に固体酸触媒の失活は、触媒の活性点上に炭素質が沈着して活性点をつぶしたり、細孔入口をふさぐた

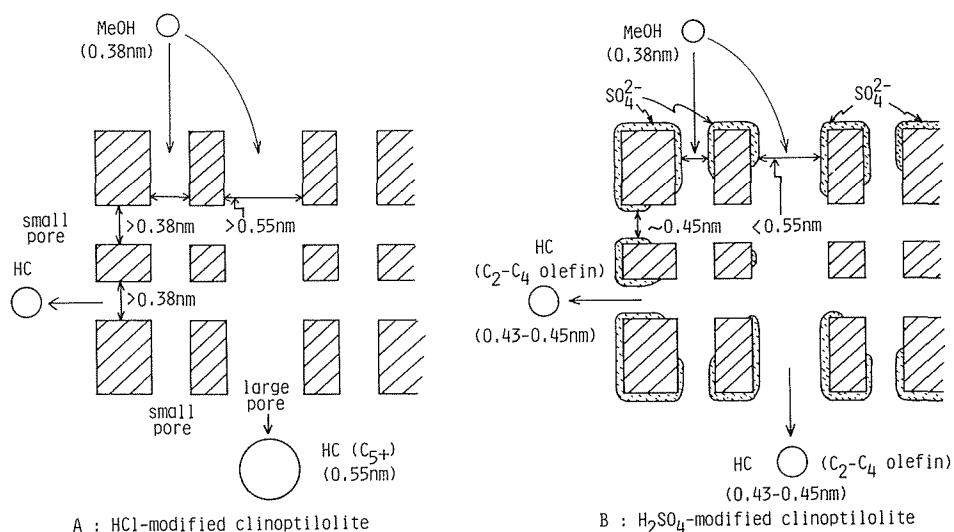


Figure 5. A model of modified clinoptilolite pore system.

めに生じ、この炭素質としては、多環芳香族やそのフラグメントがその前駆体として考えられており、それらを形成しやすい強酸表面では失活が早いと考えられる。

塩酸処理した NCH-2 は他試料に比べ極めて耐久性が良い。これは塩酸処理によって生じた細孔径の著しい拡大が原因である。すなわち、活性点上で生成した分子はその細孔径の大きさゆえに自由に拡散でき、炭化水素分子の滞留や沈着を生じにくい。それに比べ、ほぼ同程度の酸強度を有すると考えられる NCH-4 は、NCH-2 のような細孔径の拡大が起こっていないために反応生成物が自由に拡散できずに沈着が生じ、活性点をつぶしたり細孔をふさいでしまうために短時間で失活してしまうものと考えられる。したがって、硫酸イオンの担持により細孔径が縮小した NCH-8 および 12 は、NCH-4 よりさらに耐久性に劣るわけである。しかし、NCH-8 に比べ NCH-12 の硫酸イオンの担持量は約 6 倍もあり、そのため NCH-12 の方が著しく耐久性が劣るものと予想されるにもかかわらず、実際には若干良好な結果を得た。これは、硫酸処理の NCH-8 の方が NCH-12 よりも強酸点を有するため (Table 5)、炭素質前駆体を生じやすいからであろう。

一度失活した触媒の再生は容易である。Fig. 6 には、一度反応に使用してメタノール転化率が 8 wt% にまで失活した NCH-8 を、酸素気流中 500°C で 3 時間再生処理した試料の活性の経時変化をも示してある。再生後の試料は、初使用の NCH-8 と同様の活性および経時変化を示した。

失活した触媒は全試料とも酸素気流中 500°C で 3 時間再生処理することにより活性は再現し、生成物選択性も再現することが確認された。

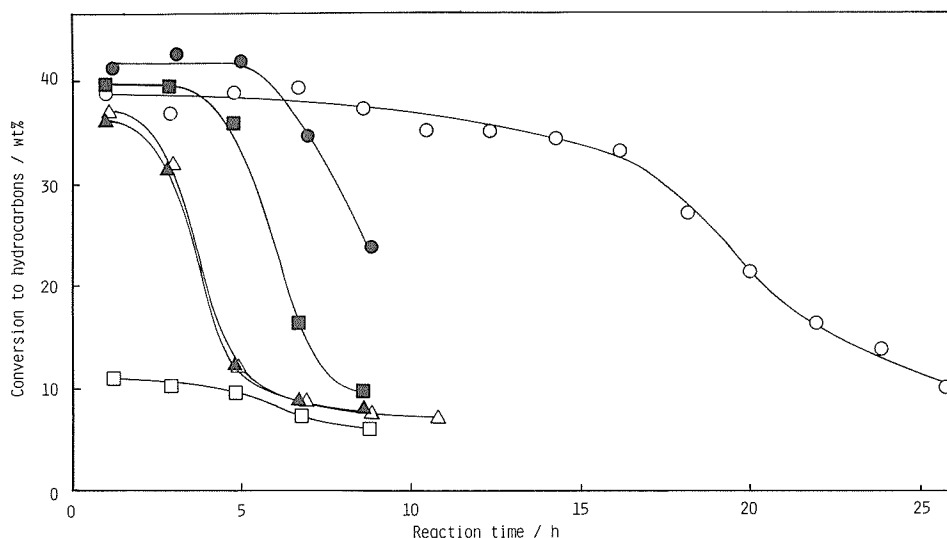


Figure 6. Relationship between Reaction time and Conversion to hydrocarbons
 □ : NC, ○ : NCH-2, ● : NCH-4, △ : NCH-8, ▲ : NCH-8 regenerated, ■ : NCH-12

Reference

- 1) D. W. Breck, "Zeolites Molecula Sieves", John Wiley & Sons, Inc., U.S.A. (1974)
- 2) D. W. Breck, W. G. Eversok, R. M. Multor, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5963 (1956)
- 3) C. D. Chang, "Hydrocarbons from Methanol", Dekker, New York, (1983)
- 4) 須藤俊男, 林, 西山, 陳, 粘土科学, **2**, 126 (1963)
- 5) 高橋浩, 西村陽一, 粘土科学, **10**, 61 (1976)
- 6) R. M. Barrer, Proc. Roy. Soc., [A] **280**, 466 (1964)
- 7) 歌田実, 飯島東, 石油学会誌, **16**, 2 (1973)

- 8) A. Alberti, *TMPM Tschermarks Min. Petr. Mitt.*, **22**, 25 (1975)
- 9) T. M. Hambley and J. C. Jaylor, *J. Solid State Chem.*, **54**, 1 (1984)
- 10) 鳥居一雄, 堀田正己, 浅賀質, *粘土科学*, **15**, 23 (1975)
- 11) E. G. Derouane, J. B. Nagy, P. Dejaifve, J. H. C. van Hooff, *J. Catal.*, **53**, 40 (1978)
- 12) 鳥居一雄, 堀田正己, 浅賀質, *岩石鉱物鉱床学会誌*, **74**, 423 (1979)
- 13) M. Nitta, *Proc. 8th Intern. Cong. Catalysis*, Schön Wetzell, Frankfurt am Main, 1984, vol. IV, P. 533
- 14) R. M. Barrer, M. B. Makki, *Am. J. Chem.*, **42**, 1481 (1964)
- 15) J. A. Martens, M. Tieler, P. A. Jacobs, J. Weitkamp, *Zeolites*, **4**, 98 (1984)
- 16) Y. Matsumoto, M. Soma, T. Ohnishi, K. Tamaru, *J. C. S. Faraday* **1**, **76**, 1122 (1980)
- 17) M. Nitta, H. Sakoh and K. Aomura, *Appl. Catal.*, **10**, 215 (1984)