



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Peculiar Diffusion Mechanisms within Micropores of Zeolite Catalysts
Author(s)	MASUDA, Takao
Citation	Journal of the Japan Petroleum Institute, 46(5), 281-294 https://doi.org/10.1627/jpi.46.281
Issue Date	2003
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70844
Type	journal article
File Information	Jpn.petro46.281.pdf



[Review Paper]

Peculiar Diffusion Mechanisms within Micropores of Zeolite Catalysts

Takao MASUDA*

Div. of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University,
N13 W8, Kita-ku, Sapporo 060-8628, JAPAN

(Received March 20, 2003)

Diffusion mechanisms of hydrocarbons within zeolites, especially MFI-type zeolite, were investigated by discriminating intracrystalline diffusivity from effective diffusivity. Intracrystalline diffusivity directly represents the mobility of molecules within pores. Effective diffusivity is obtained by multiplying the intracrystalline diffusivity by a partition factor given by the ration of the concentrations of molecules in zeolite crystals to that in gas phase. Intracrystalline diffusivity was the main subject of this study.

Diffusion within MFI-type zeolite is dominated by the following mechanisms: (1) configurational diffusion, (2) resistance to mass transfer at pore mouths, (3) adsorption-controlled diffusion and (4) co-existing molecules with slow diffusing molecules. Intracrystalline diffusivity in the adsorption process is lower than in desorption process for (1) and (2) if the minimum molecular size is larger than the pore diameter, such as *ortho*- and *meta*-xylenes. The resistance to mass transfer at pore mouths becomes dominant in the adsorption process. This tendency is also observed for paraffins. Model equations were proposed for evaluating intracrystalline diffusivity based on the molecular size, molecular weight and pore diameter.

Overall intracrystalline diffusivity for (3) is correlated with the configurational diffusion and the trapping effect on acid sites. This effect disturbs the mass transfer, especially at temperatures below 573 K, for aromatics. Similar effects are observed for lighter paraffins and olefins within MFI-type zeolites with metal cations.

Intracrystalline diffusivities for (4) for silicalite-1 in a multicomponent system were measured using a new desorption under reduced pressure method. The diffusivity of the slow component in the multicomponent system agreed well for that of a single component. However, the diffusivity of the fast component was largely decreased by co-existing slow molecules. A random walk simulation and an empirical equation could explain this tendency.

Effective diffusivity was calculated from the intracrystalline diffusivity and the partition factor, which was obtained from the adsorption isotherm. The partition factor suggested a marked condensation effect for MFI-type zeolites.

Intracrystalline and effective diffusivities for beta- and Y-type zeolites, and mordenite were also investigated.

KeywordsDiffusivity, MFI zeolite, Adsorption controlled diffusion, Multi-component system,
Configurational diffusion**1. はじめに**

石油化学を中心に様々な固体触媒が用いられている。固体触媒反応では、まず反応物質が反応流体から触媒細孔内を拡散し、細孔表面の活性点上で反応する。そして、生成物が細孔内を触媒外表面に向かって拡散した後、反応流体に移動することで初めて触媒粒子としての反応活性が観測される。つまり、観測される反応速度の上限値は拡散速度であり、触媒活性点上の反応速度と拡散速度の相対的な比によって触媒の反応特性が大きく変化する^{1)~3)}。この影響が顕著に表れる代表的な触媒としてゼオライト触媒がある。ゼオライト触媒の細孔径は反応物質の分子サイズとほぼ同じであるため、分子はその動きを細孔

壁、細孔表面の吸着点そして共存物質に制限されながら反応する。そのため、ゼオライト触媒の反応活性を理解する上で特殊反応場であるサブナノメートルの細孔内の拡散挙動を解明することは不可欠である。

そこで、まずゼオライト触媒の中でも ZSM-5 やシリカライトに代表される MFI 型ゼオライト（以下、単に MFI とする）を中心に、そのミクロ孔内の特異な拡散現象（移動現象）を中心に紹介する。

2. ゼオライト触媒ペレットのマクロ孔とミクロ孔の拡散係数

ゼオライト触媒はそのままで圧縮成形したり、多孔性の Al_2O_3 や $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ のマトリックス中に分散して使用される。**Fig. 1** は結晶径 $0.96 \mu\text{m}$ （平板結晶の厚み、**Fig. 2** の結晶の厚

* E-mail: takao@eng.hokudai.ac.jp

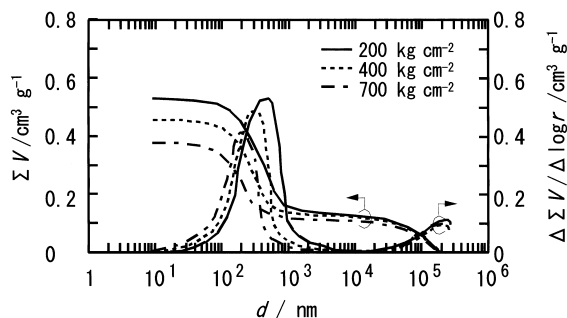


Fig. 1 Pore Volume Distributions of Catalyst Particles Obtained by Pelletizing MFI-type Zeolite (MFI) Crystals under Different Pressures

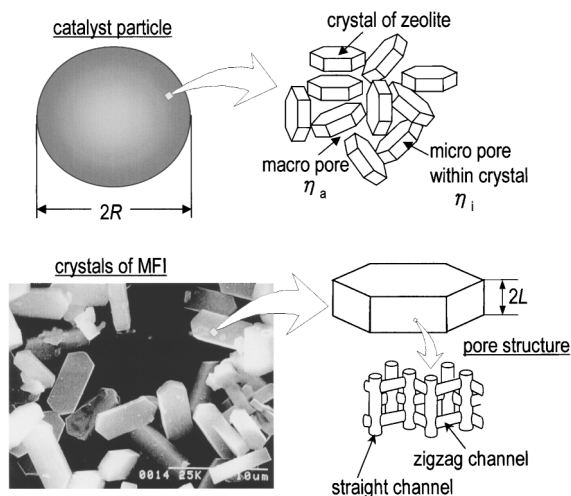


Fig. 2 Structure of Catalyst Particle of Zeolite and SEM Photograph of MFI Crystals in Slab Shape

み $2L$ に相当) の MFI を異なる圧力で加圧成形して得たペレットの細孔容積分布を示す。図中には現れていないがゼオライト結晶内のマイクロ孔 (0.55 nm) が存在する。また Fig. 1 より、結晶間に相当する数百 nm のマクロ孔が存在する。このように、ゼオライト含有触媒はマイクロ孔とマクロ孔とからなる二元細孔構造をもつ多孔性物質となる。これはゼオライト特有のものではなく、シリカアルミナをはじめ多くの成型触媒は二元細孔構造を有する。そのため、触媒活性を取り扱う場合、マクロ孔とゼオライト結晶内のマイクロ孔のそれぞれに由来する触媒有効係数を考慮する必要がある。このような触媒の総括の触媒有効係数 η はマイクロ孔に対応する有効係数 η_i とマクロ孔の有効係数 η_a の積の形で与えられる ($\eta = \eta_i \eta_a$)^{4),5)}。

ゼオライト結晶を厚さ $2L$ の slab, 成型触媒を半径 R の球とすると (Fig. 2 参照), 一次反応について Eq. (1) が得られる。

$$\eta_i = \tanh(\phi_i) / \phi_i, \quad \phi_i = L(k/D_i)^{1/2} \quad (1)$$

$$\eta_a = (1/\phi_a) \{1 / \tanh(3\phi_a) - 1 / (3\phi_a)\}, \quad \phi_a = (R/3)(k\eta_i/D_a)^{1/2} \quad (2)$$

ここで, k : 結晶内の真の速度定数, D_i : 結晶の有効拡散係数, D_a : マクロ細孔内 (ゼオライト結晶間げき) の有効拡散係数,

ϕ_i と ϕ_a : ミクロ孔およびマクロ孔の Thiele 数である。

Eqs. (1), (2) よりミクロ孔の Weize 数 Φ_i は Eq. (3) となる。

$$\Phi_i \equiv \phi_i^2 \eta_i = \phi_a^2 (L^2/D_i) / \{(R/3)^2/D_a\} \quad (3)$$

Eq. (3) の関係は、通常の成型体触媒では $\Phi_i \sim 10^{-5} \phi_a^2$ となる。マクロ孔の反応が拡散律速 (たとえば, $\phi_a = 10$) であっても, $\Phi_i \sim 10^{-3}$ となりミクロ孔は反応律速となる ($\eta_i \approx 1$)。そのため、総括の触媒有効係数 (η) はマクロ孔の有効係数 (η_a) に等しくなり, Eq. (2) が用いられる。ゼオライト成型粒子のサイズ数百 μm 以下にすることでマクロ孔の拡散抵抗 (有効拡散係数は $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) を無視小にできる。一方、ゼオライト結晶内の有効拡散係数は $10^{-14} \sim 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ と小さい。そのため、MFI を用いたキシレンの反応の場合、Eq. (3) は $\Phi_i \sim 100 \phi_a^2$ となる。その結果、マクロ孔が反応律速であっても (たとえば, $\phi_a \approx 0.1$, $\eta_a \approx 1$), $\Phi_i \approx 1$ ($\eta_i \approx 0.55$) となり、総括の触媒有効係数はミクロ孔の有効係数 (η_i) に等しくなる。たとえば、773 K の n -ヘキサンを MFI を用いて実施した場合、ゼオライトの結晶径が $0.39 \mu\text{m}$ では $\eta_i = 0.40$, 結晶径が $1.60 \mu\text{m}$ では 0.20 となる。このように、ゼオライト成型体触媒 (マトリックスに分散された場合も含む) の活性はゼオライト結晶内の拡散に強く影響を受ける。そのため、ゼオライトの触媒設計には結晶内の拡散の知見は不可欠なものである。

ゼオライト触媒のミクロ孔内の拡散係数には、ゼオライトが接している気相中の分子の濃度基準 [$\text{mol} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{gas phase})^{-1}$] で定義される有効拡散係数 D_{eff} と、ゼオライト結晶内の濃度基準 [$\text{mol} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{zeolite crystal})^{-1}$] で定義される結晶内拡散係数 D がある。そのため、 D はゼオライト内の分子の mobility を表す。通常、 D_{eff} は Thiele modulus など反応速度解析に便宜上用いられるが⁶⁾、その値はそれほど物理化学的意味を持たない。なぜなら、この D_{eff} 値は、 D に分配係数 H [$\text{mol} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{zeolite crystal}) / \text{mol} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{gas phase})$] を乗じることで求められるからである ($D_{\text{eff}} = H \times D$)。ここで定義される分配係数 H は、吸着分子の触媒中濃度と気相濃度との比を表し、ゼオライト細孔内の濃縮効果を定量的に表す。そのため、 H は吸着点と細孔内の物理的力 (van der Waals 力、静電気力に影響) を受ける。

そこで、以下に D と D_{eff} を区別して拡散を取り扱ってみる。

3. ゼオライトの拡散係数の測定

ゼオライトの拡散係数の主な測定法を Table 1 に示す。これらは大きく 2 種類 (微視的: microscopic, 巨視的: macroscopic) に分けられる。微視的方法とは NMR などを用いて直接拡散分子の平均移動距離を測定する方法である。一方、巨視的方法には定常状態測定法 (steady state) と非定常状態測定法 (transient) に分けられる。定常状態測定法の一例である effectiveness factor 法は、異なる結晶径の触媒試料の見かけの活性から有効拡散係数を求める方法である。一方、非定常状態測定法は拡散物質の吸着速度や脱着速度の経時変化を拡散方程式でフィッティングして拡散係数を求める方法である。

一般に拡散係数は非定常測定法の重量法 (Gravimetric method) と定容法 (Constant volume method) によって測定される。しかし、通常の吸着装置を用いるため、装置の都合上、低温の測定に限られてきた。NMR を用いる方法でも触媒反応が実施される高温での測定は困難である。そのため、我々は二

Table 1 Experimental Methods for Measuring Diffusivity

Technique	Viewpoint	Ref.
Pulse field gradient NMR (PFG NMR)	microscopic	7
Quasi-elastic neutron scattering (QENS)	microscopic	8
Gravimetric method	macroscopic (transient)	9
Constant volume method	macroscopic (transient)	10
Frequency response (FR)	macroscopic (transient)	11
Zero-length column technique (ZLC)	macroscopic (transient)	12
Chromatographic method	macroscopic (transient)	13
Wicke-Kallenbach	macroscopic (steady state)	14
Effectiveness factor	macroscopic (steady state)	15

種類の方法により高温下の拡散係数の測定を試みた。一つは定容法であり²⁾、もう一つは新しく考案した脱着法である¹⁶⁾。

Fig. 3 は定容法の装置図を示す。まず、ゼオライト試料を入れた試料管を含め、装置内を真空中に引いた後、試料管を除いた部分に拡散物質の 100% 蒸気を導入する。試料管に拡散物質の蒸気を導入して、吸着に伴う全圧変化を圧力センサーにより追跡し、その変化から吸着量の経時変化を求める。本法は単成分の吸着過程の拡散係数を測定するものである。

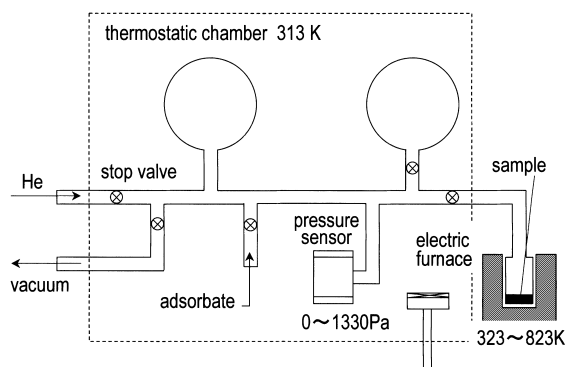


Fig. 3 Apparatus for Measuring Intracrystalline Diffusivity in the Adsorption Process

脱着法の装置図を **Fig. 4** に示す。この装置は単成分および多成分の脱着過程の拡散係数を測定するものである。まず、試料を設置したチャンバーを前もって真空中に引いた後、既知量の拡散物質の蒸気を導入して、吸着平衡に達せしめる。吸着量は圧力センサーと質量分析計 (Q-マス) により求める。ついで、チャンバー内を 13.3 Pa に減圧するとともに He を $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 流し、Q-マスにて脱着する物質の組成分析をする。脱着速度は He の流量と脱着する物質の組成から求められる。この値からゼオライト粒子内の吸着量の減少速度が得られる。なお He は、脱着した物質のゼオライト粒子周りからの除去と、Q-マスの内部標準の二つの目的で使用している。

Fig. 3 の装置から得られる吸着過程の結晶内拡散係数 (D) は Eq. (4) より求める。

[結晶が slab 形状のゼオライト、または一次元細孔が拡散速度を支配するゼオライト: MFI, モルデナイト (以下, MOR とする)]

$$\frac{M_t}{M_c} = 1 - \sum_n \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp\left(-\frac{Dq_n^2 t}{L^2}\right) \quad (4)$$

ここで、 M_t と M_c : 時間 t と吸着平衡時それぞれの吸着量、 $2L$: ゼオライト結晶のサイズ、 $\alpha = V/(a_m W L)$ 、 q_n 's: $\tan(q_n) = -\alpha q_n$ の n 番目の正の解、 V : 気相の体積、 W : 触媒量、 a_m : ゼオライト単位質量あたりの外表面積である。

結晶性の良い MFI は立方晶、coffin 形の結晶を持つ。coffin

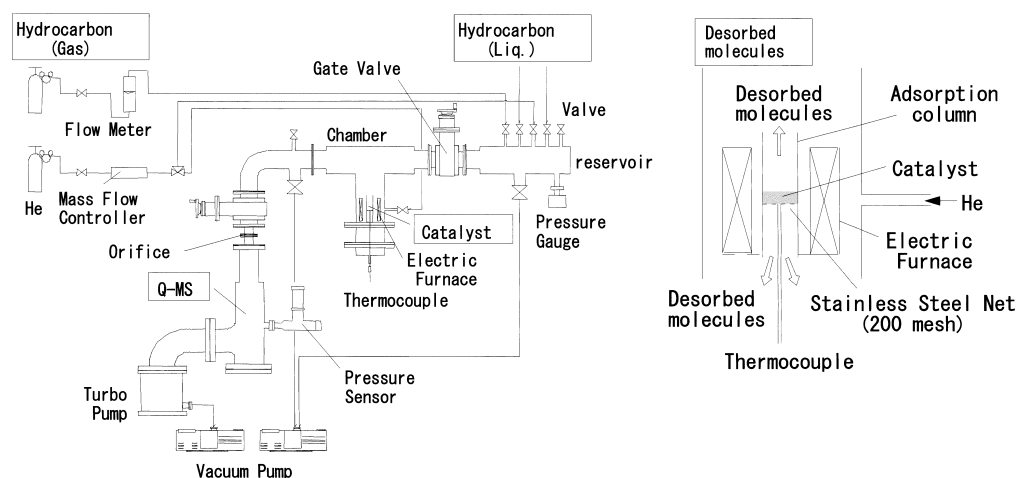


Fig. 4 Apparatus to Measure Diffusivity in the Desorption Process

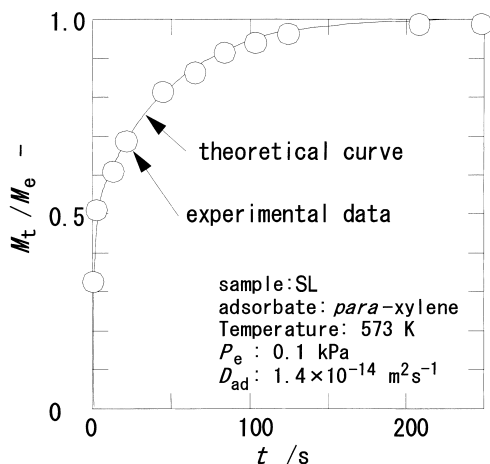


Fig. 5 Uptake Curve of *para*-Xylene Adsorbed onto Silicalite-1 (SL) in the Adsorption Process

形では厚み方向に straight channel の軸が配置される (Fig. 2)。サイズが $2L$ の結晶を拡散分子が透過する際に、channel 内の拡散距離は、straight channel が透過軸に沿って存在する場合には $2L$ に、zigzag channel が透過軸に沿って存在する場合にはおよそ $1.4 \times 2L$ になる。また、拡散速度は $D/(\text{移動距離})^2$ で表せるので straight channel 内の拡散速度は zigzag channel の $(1.4)^2 = 1.96$ 倍になる。このことは結晶が立方形の場合も同様である。したがって、拡散は straight channel 内が支配的となる。これらに加えて、結晶が立方形、coffin 形いずれの場合も、実際に次項で述べる sphere 形状に適用される理論式は実験結果を表現できないことなどから、MFI の結晶は slab 形状として取り扱うのが妥当と考えられる。

[結晶が sphere 形状のゼオライト、または三次元細孔が拡散速度を支配するゼオライト: Y 型ゼオライト (以下、FAU とする)、Beta 型ゼオライト (以下、BEA とする)]

$$\frac{M_t}{M_e} = 1 - \sum_n \frac{6\alpha(1+\alpha)}{9+9\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp\left(-\frac{Dq_n^2}{R_0^2} t\right) \quad (5)$$

ここで、 R_0 : ゼオライト結晶の半径、 q_n 's: $\tan(q_n) = 3q_n/(3+\alpha q_n^2)$ の n 番目の正の解である。

一方、Fig. 4 の装置で得られる脱着過程の結晶内拡散係数は Eqs. (6), (7) で関係づけられる。

[結晶が slab 形状のゼオライト、または一次元細孔が拡散速度を支配するゼオライト: MFI, MOR]

$$\frac{M_t}{M_0} = \sum_n \frac{4}{q_n} \frac{\sin q_n - q_n \cos q_n}{2q_n - \sin(2q_n)} \sin q_n \exp\left(-\frac{Dq_n^2}{L^2} t\right) \quad (6)$$

ここで、 M_0 : は初期吸着量、 q_n 's: $q_n \tan(q_n) = Lv/(a_m WHD)$ の n 番目の正の解、 v : He の流量である。

[結晶が sphere 形状のゼオライト、または三次元細孔が拡散速度を支配するゼオライト: FAU, BEA]

$$\frac{M_t}{M_0} = \sum_n \frac{12}{q_n^3} \frac{(\sin q_n - q_n \cos q_n)^2}{2q_n - \sin(2q_n)} \exp\left(-\frac{Dq_n^2}{R_0^2} t\right) \quad (7)$$

ここで、 q_n 's: $\tan(q_n) = q_n/[1 - R_0 v/(a_m WHD)]$ の n 番目の正の解である。

Fig. 5 は定容法 (Fig. 3) により、酸点を持たない MFI (以

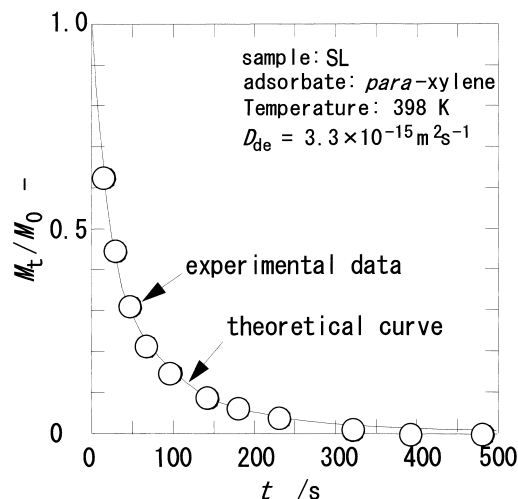


Fig. 6 Transient Change in Amount of Remaining *para*-Xylene in Silicalite-1 (SL)

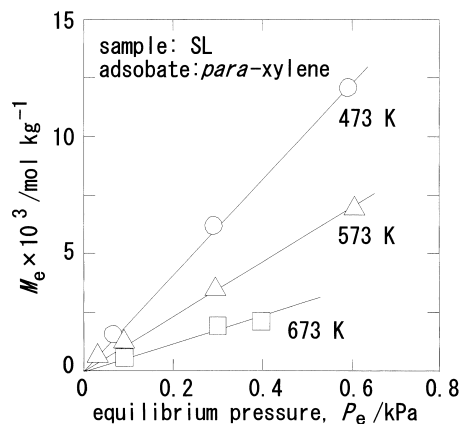


Fig. 7 Adsorption Isotherms of *para*-Xylene onto Silicalite-1 (SL) at Different Temperatures

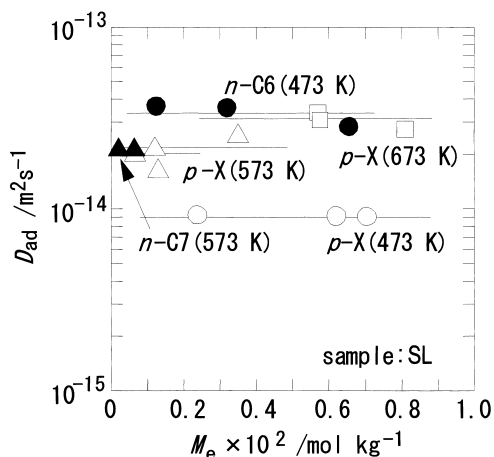
下、シリカライトとする) への *para*-キシレンの吸着量の経時変化の測定結果を表す。経時変化が Eq. (4) で良好に表せ、吸着過程 (adsorption process) の結晶内拡散係数 D_{ad} が得られる (添え字 ad は吸着過程を意味する)。

Fig. 6 は脱着法 (Fig. 4) で測定した残存吸着量の経時変化の一例を示す。脱着曲線は Eq. (6) により良好に表せ、脱着過程の結晶内拡散係数 (D_{de}) が得られる。ここで、添え字 de は脱着過程を意味する。

得られる結晶内拡散係数の妥当性は、その値の吸着量への依存性から検証できる。Fig. 7 は *para*-キシレンの吸着等温線を示す (定容法では同時に吸着等温線が測定できる)。吸着等温線は線形で表せる。結晶内拡散係数 (D) は Darken の式から自己拡散係数 (D_s) と Eq. (8) で関係づけられる。

$$D = D_s \frac{d \ln M_e}{d \ln P_e} \quad (8)$$

Eq. (8) より、吸着等温線が線形の場合、測定される結晶内拡



adsorbent: silicalite-1 (SL), *p*-X: *para*-xylene, *n*-C₆: *n*-hexane, *n*-C₇: *n*-heptane.

Fig. 8 Independence of Intracrystalline Diffusivity on Adsorbed Amounts

散係数は D_s に等しくなり吸着量に依存しなくなる。Fig. 8 はシリカライトへの各種拡散物質の結晶内拡散係数を表す。予想されるように吸着量に依存しない。

4. MFI

MFI の主な拡散機構として (1) 細孔入口部での拡散抵抗 (吸着過程で重要)¹⁶⁾, (2) 形状拡散^{2),16)}, (3) 酸点等の吸着点での滞留 (服部らは吸着阻害の拡散と命名)^{17)~19)}, (4) 共存物質による拡散阻害²⁰⁾, (5) コークによる拡散阻害^{21)~23)}, が挙げられる。これらについて次に紹介する。

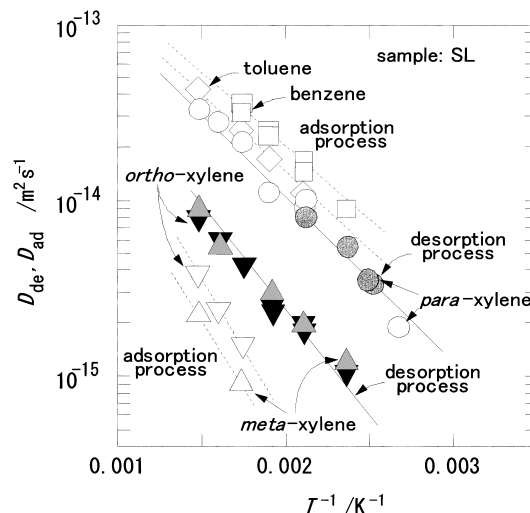
4.1. 細孔入口部拡散抵抗と形状拡散由来の結晶内拡散係数^{2),17)}

Figs. 9, 10 はシリカライトへの芳香族と *n*-パラフィンの結晶内拡散係数の Arrhenius プロットをそれぞれ示す。図中、白抜き key は吸着過程 (D_{ad}) を、黒抜き key は脱着過程 (D_{de}) の値を示す。図より、細孔径とはほぼ同じ最小分子径を有する *para*-キシレン、ベンゼンとトルエンはほぼ同じ値を持つ。一方、最小分子径の大きい *meta*-と *ortho*-キシレンは *para*-キシレンよりも小さい値を示す。また、*ortho*-と *meta*-キシレンは吸着過程の拡散係数が脱着過程の値より小さい。類似の現象はパラフィンについても見られる (Fig. 10)。このように拡散物質の形状によっては吸着過程と脱着過程の拡散係数が大きく異なるため、吸着塔の設計をはじめとして、触媒設計、速度解析にはこれらの事象を考慮する必要がある。

吸着過程では、まず拡散物質は気相もしくはゼオライト結晶外表面に吸着している状態から細孔入口部を押し広げて細孔内に入ります。ついで、細孔内壁を押し広げながら細孔内を移動する。一方、脱着過程では細孔内壁を押し広げながら移動し、気相へ脱着する。これら二つの過程における拡散抵抗はそれぞれ Eqs. (9), (10) で表せる。

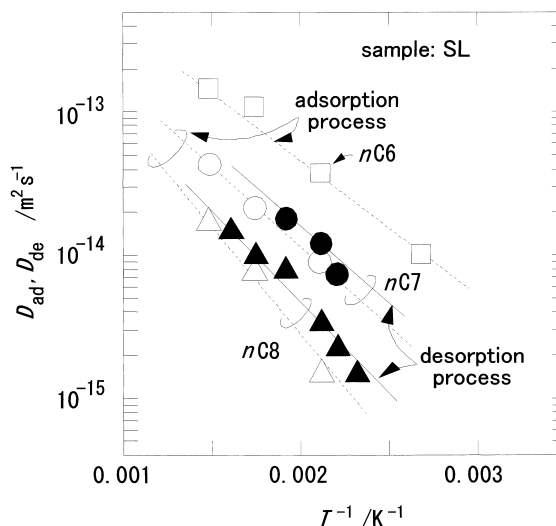
(吸着過程)

$$L/D_{ad} = \Delta L/D_m + (L - \Delta L)/D \cong \Delta L/D_m + L/D \quad (9)$$



open keys: adsorption process, closed keys: desorption process.

Fig. 9 Arrhenius Plots of Intracrystalline Diffusivities of Aromatics for Silicalite-1 (SL)



open keys: adsorption process, closed keys: desorption process, *n*-C₆: *n*-hexane, *n*-C₇: *n*-heptane, *n*-C₈: *n*-octane.

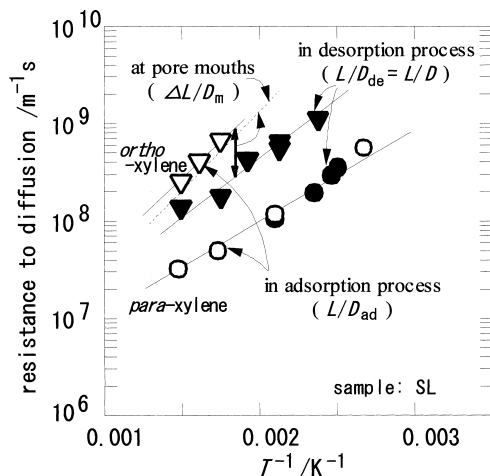
Fig. 10 Arrhenius Plots of Intracrystalline Diffusivities of Paraffins for Silicalite-1 (SL)

(脱着過程)

$$L/D_{de} = L/D \quad (10)$$

ここで、 D と D_m はそれぞれ細孔内と細孔入口部の結晶内拡散係数であり、 $2L$ と ΔL はそれぞれゼオライト結晶のサイズと細孔入口部の拡散距離を表す。

Fig. 11 は *para* と *ortho*-キシレンの吸着過程と脱着過程の拡散抵抗 (それぞれ、 L/D_{ad} と L/D_{de} で表せる) を示す。*para*-キシレンでは、吸着過程と脱着過程の拡散抵抗はほぼ同じであることから、細孔入口部の拡散抵抗は無視小であることが分か



solid line: resistances to diffusion in adsorption and desorption processes, broken line: resistance to diffusion at pore mouths for *ortho*-Xylene obtained by subtracting L/D_{ad} by L/D_{de} .

Fig. 11 Resistances to Diffusion of *ortho*- and *para*-Xylenes for Silicalite-1(SL) Calculated by Eqs. (9) and (10) Using Measured Intracrystalline Diffusivities

る。一方, *ortho*-キシレンでは L/D_{ad} は L/D_{de} よりも大きい値となる。両者の差は Eqs. (9) と (10) より細孔入口部の拡散抵抗, $\Delta L/D_m$, となり, その値を図中破線で示す。Fig. 11 より, 細孔入口部には細孔内, L/D (Eq. (10) より L/D_{de}) の約 3~5 倍の拡散抵抗が存在することが分かる。このことより, 反応によってキシレン異性体が生成した場合, *para*-キシレンは細孔内に再度入って反応を受けるが, *ortho* や *meta*-キシレンは細孔内に入りにくく, 結晶外表面の酸点上で反応が主に進行することが予想される。

Eqs. (9) と (10) から吸着過程の結晶内拡散係数 (D_{ad}) は Eqs. (11) で表せる。

$$D_{ad} = 1/\{\Delta L/(LD_m) + 1/D\} \quad (11)$$

細孔入口部の拡散抵抗が大きい場合, 結晶径 (L) が大きくなると吸着過程の結晶内拡散係数は大きくなる。一方, 細孔入口部の拡散抵抗が無視小の場合, D_{ad} は結晶サイズに依存しない。Fig. 12 は Figs. 9 と 11 から細孔入口部の拡散抵抗が無視小と予想されるベンゼンと *para*-キシレンの吸着過程の結晶内拡散係数を, 異なる結晶サイズのシリカライト (SL-a, SL-b) で測定した結果を示す。予想されるように結晶サイズの影響を受けていないことが分かる。

Eq. (9) の D と $D_m/\Delta L$ をそれぞれ Arrhenius 式で表し, それらの頻度因子と活性化エネルギーの値を Table 2 にまとめた。細孔径とは同じ最小分子径を有する芳香族 (ベンゼン, *para*-キシレン) は細孔入口部の拡散抵抗は無視小であるが, それよりも大きい芳香族は細孔入口部の拡散抵抗は無視できない。一方, パラフィンについても *n*-オクタンでは細孔内の半分の拡散抵抗が細孔入口部に存在する。パラフィンは気相およびゼオライト結晶外表面に吸着している状態では, 炭素鎖に沿って伸びた状態ではないが, 細孔内に入るときに延ばされる。それが細孔入口部の拡散抵抗の要因であると考えられる。

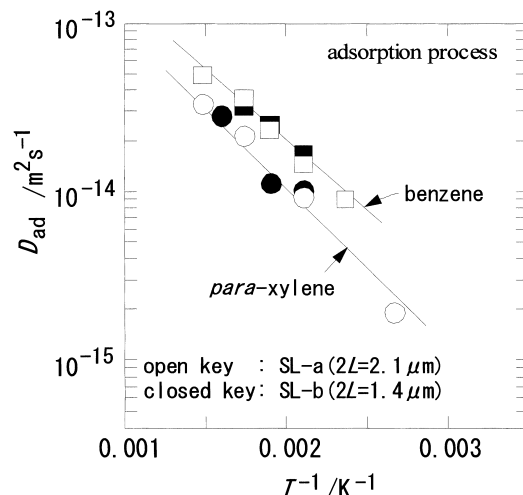


Fig. 12 Intracrystalline Diffusivities of Benzene and *para*-Xylene in Silicalite-1 (SL-a, SL-b) with Different Crystal Sizes

Table 2 Activation Energies and Frequency Factors of Intracrystalline Diffusivities within Pores and at the Pore Mouth of MFI-type Zeolite without Acid Sites (silicalite-1)

Hydrocarbon	$D_m/\Delta L$ [m·s ⁻¹]	E_m [kJ·mol ⁻¹]	D_0 [m²·s ⁻¹]	E [kJ·mol ⁻¹]
benzene	—	—	9.5×10^{-13}	16
toluene	—	—	8.5×10^{-13}	17
<i>p</i> -xylene	—	—	7.5×10^{-13}	18
<i>m</i> -xylene	8.8×10^{-7}	32	6.5×10^{-13}	23
<i>o</i> -xylene	1.3×10^{-8}	31	6.5×10^{-13}	23
<i>n</i> -hexane	—	—	3.4×10^{-12}	18
<i>n</i> -heptane	1.5×10^{-5}	24	2.3×10^{-12}	21
<i>n</i> -octane	1.7×10^{-5}	33	1.7×10^{-12}	25

$$D = D_0 \exp[-E/(RT)], D_m/\Delta L = (D_m/\Delta L) \exp[-E_m/(RT)].$$

4.2. 細孔内における形状拡散に起因する結晶内拡散係数のモデル式^{(6), (24)}

酸点を持たない MFI (シリカライト) の細孔内の拡散 (形状拡散) は金属格子内の不純物の拡散機構に類似している。そこで, Fig. 13 のように金属格子をゼオライト細孔に, 不純物を拡散分子に置き換える。このモデルでは拡散の安定点である細孔の intersection に存在する分子が細孔を押し広げながら隣接する intersection に移動すると考える。細孔内の結晶内拡散係数が Arrhenius 型 ($D = D_0 \exp[-E/(R_g T)]$) で表せるとして式を導出し, 実験結果と相関することで, 活性化エネルギー E と頻度因子 D_0 は Eqs. (12), (13) のように分子サイズと細孔径に関係づけることができる。

(芳香族)

$$E = 4.0 \times 10^2 (d_m - \xi d_z)^2 (L_m/d_m) \quad (12-a)$$

$$D_0 = 1.2 \times 10^{-12} (d_m - \xi d_z) \{L_m/(M d_m)\}^{1/2} \quad (12-b)$$

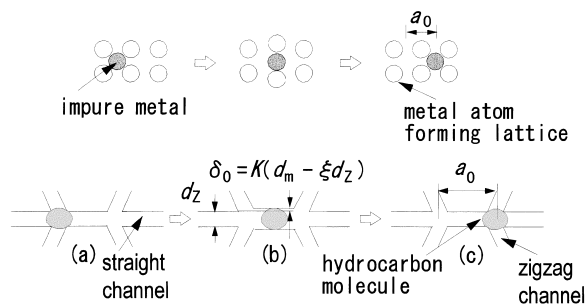
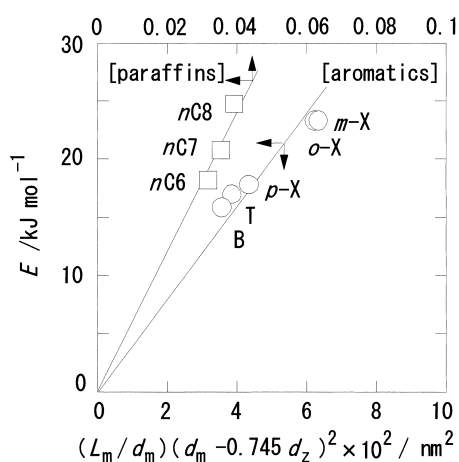


Fig. 13 Diffusion Process of a Metal Atom Impurity in a Metal Lattice and a Hydrocarbon Molecule within Silicalite-1 (SL)



B: benzene, T: toluene, p-X: para-xylene, o-X: ortho-xylene, m-X: meta-xylene, nC₆: n-hexane, nC₇: n-heptane, nC₈: n-octane.

Fig. 14 Correlation of the Activation Energy of the Intracrystalline Diffusivities of Silicalite-1 with the Morphology of the Diffusing Molecules

(パラフィン)

$$E = 6.2 \times 10^4 (d_m - \xi d_z)^2 (L_m/d_m) \quad (13-a)$$

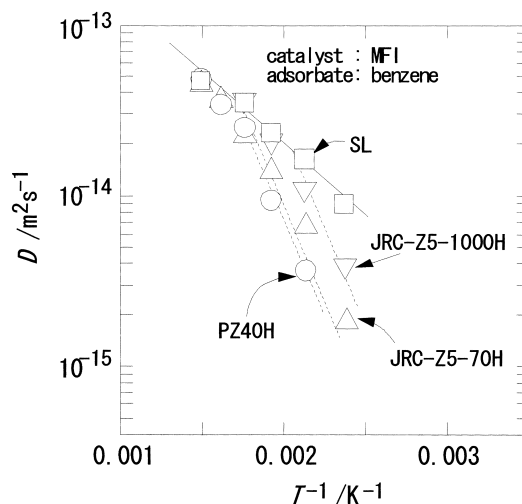
$$D_0 = 1.7 \times 10^{-10} (1 - 0.28 L_m/d_m) (d_m - \xi d_z) \{L_m/(M d_m)\}^{1/2} \quad (13-b)$$

ここで、 d_z : MFI の細孔径 (0.55 nm), ξd_z : 有効細孔径であり $\xi = 0.745$, L_m : 拡散分子の最長長さ, d_m : 拡散分子の最小分子径, M : 分子量である。Fig. 14 は Eqs. (12-a), (13-a) の実験値との相関を表す。活性化エネルギーが細孔および分子の形状と密接に関係していることが分かる。

4.3. 結晶内拡散係数に与える酸点の影響^{17),25)}

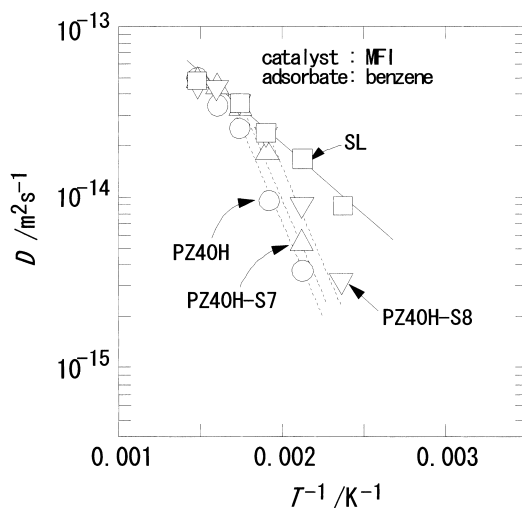
Fig. 15 は酸点量の異なる MFI について、ベンゼンの結晶内拡散係数の Arrhenius プロットを示す。 G_m は強酸点量を表す。酸点が存在すると、低温部ではシリカライトよりも小さい値を示す。さらにその領域は酸点量が増加するに応じて高温側にシフトする。この傾向は、PZ40H を水蒸気処理して強酸点量を減少させた試料についても同様に観察される (Fig. 16)。

低温領域で観測される小さい拡散係数は、拡散物質が細孔内



G_m [mol·kg⁻¹] = 0.398 (PZ40H), 0.241 (JRC-Z5-70H), 0.010 (JRC-Z5-1000H), 0 (silicalite-1 [SL]).

Fig. 15 Arrhenius Plots of the Intracrystalline Diffusivity of Benzene for MFI with Different Acid Amounts



PZ40H-S7 (heated at 773 K, G_m [mol·kg⁻¹] = 0.115), PZ40H-S8 (at 873 K, G_m = 0.034).

Fig. 16 Arrhenius Plots of the Intracrystalline Diffusivity of Benzene for MFI Obtained by Heating a MFI Sample (PZ40H) in Steam at 1 Atmosphere Pressure for 10 h

の酸点に吸着することで、それ自身の速度が遅くなると同時に、他の分子の拡散を阻害することによるものである。

酸点を有する MFI の結晶内拡散係数 D は Eq. (14) で表せる。

$$L/D = L/D_{SL} + L/D_{acid} \quad (14)$$

ここで D_{SL} は形状拡散に由来する結晶内拡散係数であり、4.2. 節で取り扱った酸点を持たない MFI (シリカライト) の結晶内拡散係数と同じものである。Figs. 15, 16 の D と D_{SL} の値から D_{acid} が得られる。低温領域においては酸点上の滞留による拡散阻害の影響が大きくなり、それは Eq. (14) の右辺は第 1 項

Table 3 Activation Energy of the Intracrystalline Diffusivity (D_{acid}) Due to Adsorption-controlled Diffusion

Sample	Activation energy, E_{acid} [kJ·mol ⁻¹]		
	benzene	toluene	<i>para</i> -xylene
PZ40H	48 ± 2	51 ± 3	58 ± 2
JRC-Z5-70H	45 ± 2	50 ± 4	55 ± 2
JRC-Z5-1000H	44 ± 3	49 ± 3	53 ± 3
PZ40H-S7	48 ± 3	53 ± 2	55 ± 2
PZ40H-S8	45 ± 2	53 ± 3	54 ± 2
mean value	46	51	55

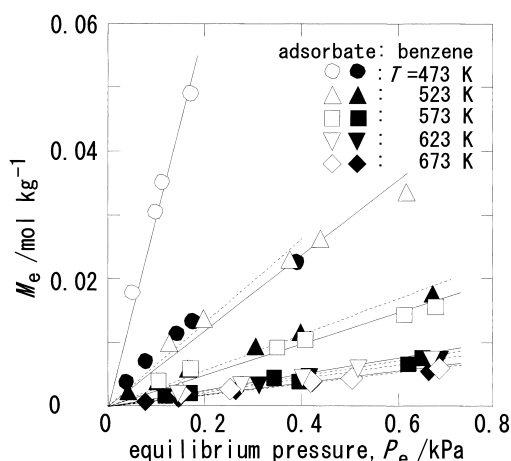


Fig. 17 Typical Adsorption Isotherms on MFI with Acid Sites (PZ40H: open keys and solid lines) and without Acid Sites (silicalite-1: closed keys and broken lines)

の L/D_{SL} が第2項の L/D_{acid} に比較して無視小になることで表現される。

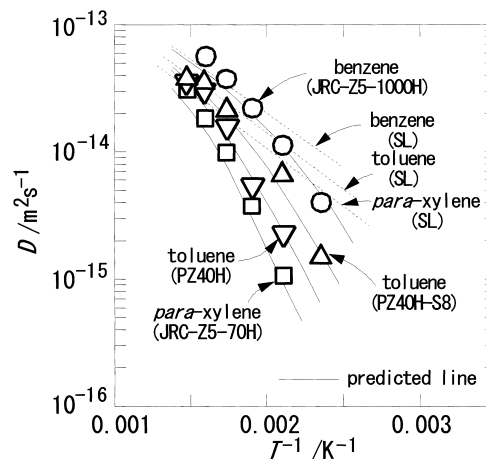
酸点上での滞留に由来する結晶内拡散係数 (D_{acid}) が Arrhenius 式で表せるとして、その活性化エネルギー (E_{acid}) を求めた結果を Table 3 に示す。活性化エネルギーの値はプロトン型の MFI であれば、その酸量に関係なく、拡散分子のみに依存する。

拡散分子が酸点に吸着するときの吸着エンタルピーを $-\Delta H_{\text{acid}}$ で表すと、拡散分子は $\exp[-\Delta H_{\text{acid}}/(R_g T)]$ に比例する時間の間吸着した後に、脱着する。拡散係数は酸点上での滞留時間に反比例することを考えると、 D_{acid} の活性化エネルギー (E_{acid}) は吸着エンタルピー ($-\Delta H_{\text{acid}}$) に等しくなる。

Fig. 17 は MFI について、酸点を有するもの (H-MFI) と酸点を有しないもの (シリカライト) へのベンゼンの吸着等温線を示す。酸点への吸着量は白抜き key と黒抜き key の差によって得られる。測定した圧力範囲において吸着等温線は線形で表せ、その勾配から酸点への吸着エンタルピーが計算される。その値を Table 4 に示す。酸点への吸着エンタルピーの値は MFI の強酸点量に関係なく吸着分子のみに依存する。また、その値は予想されるように酸点への吸着阻害による結晶内拡散係数 (D_{acid}) の活性化エネルギー (E_{acid}) の値 (Table 3) におおむね一致している。

Table 4 Adsorption Enthalpy

Sample	Adsorption enthalpy, $-\Delta H_{\text{acid}}$ [kJ·mol ⁻¹]		
	benzene	toluene	<i>para</i> -xylene
PZ40H	43 ± 1	54 ± 2	54 ± 2
JRC-Z5-70H	44 ± 2	54 ± 2	56 ± 2
JRC-Z5-1000H	42 ± 2	51 ± 2	54 ± 3
PZ40H-S7	45 ± 2	52 ± 2	56 ± 1
PZ40H-S8	42 ± 2	51 ± 3	55 ± 1
mean value	43	52	55



broken lines: Arrhenius plots of the diffusivities measured for silicalite-1 (SL).

Fig. 18 Comparison of the Predicted Intracrystalline Diffusivities with the Experimental Data for MFI with Acid Sites

上述のように、酸点を有する MFI の低温領域の結晶内の拡散は、拡散分子の酸点上での滞留によって支配され、その活性化エネルギーは酸点への吸着エンタルピーにはほぼ一致することが分かる。また、 D_{acid} の Arrhenius 式の頻度因子 $D_{\text{acid}0}$ に補償効果が成立し、その関係をベンゼン、トルエン、*para*-キシレンについて求めた。これらの結果を整理すると、 D_{acid} は Eq. (15) で計算される。

$$D_{\text{acid}} = D_{\text{acid}0} \exp[-E_{\text{acid}}/(R_g T)] \quad [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (15\text{-a})$$

$$E_{\text{acid}} = -\Delta H_{\text{acid}} \quad [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (15\text{-b})$$

$$D_{\text{acid}0} = \alpha + \beta/G_m \quad [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (15\text{-c})$$

$$\alpha = 2.7 \times 10^{-11} \exp[0.065 E_{\text{acid}}] \quad [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (15\text{-d})$$

$$\beta = 4.8 \times 10^{-4} \exp[0.11 E_{\text{acid}}] \quad [\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}] \quad (15\text{-d})$$

ここで、 G_m は強酸量 [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$] である。

単環の芳香族であるベンゼン、トルエン、*para*-キシレンは Eqs. (12), (14) および (15) を用いることで酸点を有する MFI の結晶内拡散係数を推算した結果を Fig. 18 の実線で示す。図中の破線はシリカライトの実験値である。実線で示した推算値は実験結果を良好に表現することが分かる。

単環芳香族の最小分子径は MFI の細孔径とほぼ一致している。細孔径よりも小さい分子についても酸点への吸着阻害の拡

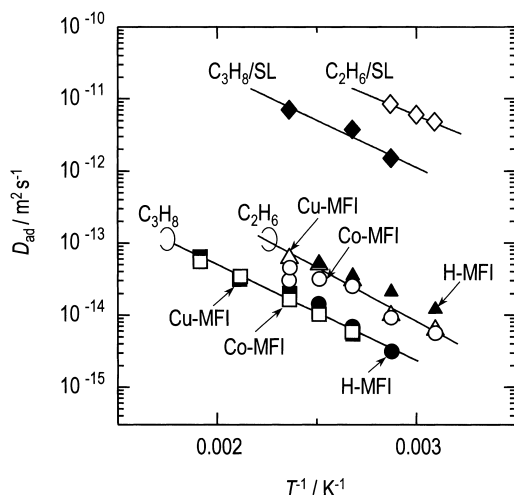


Fig. 19 Arrhenius Plots of Intracrystalline Diffusivity of Lighter Paraffins for MFI

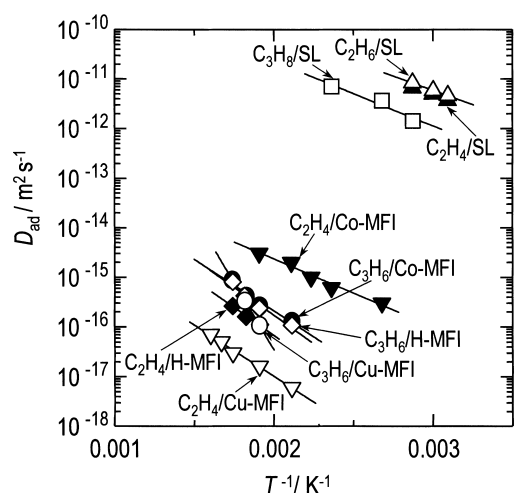


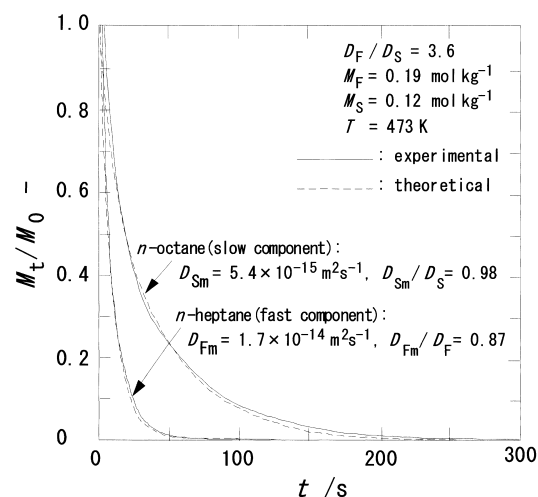
Fig. 20 Arrhenius Plots of Intracrystalline Diffusivity of Lighter Olefins for MFI

散現象が観測される。

Figs. 19, 20 はシリカライト (SL), プロトン型の MFI (H-MFI) および, H-MFI にイオン交換率 44% で Cu と Co をそれぞれ導入して得た Cu-MFI と Co-MFI について, 低級パラフィンとオレフィンの結晶内拡散係数をそれぞれ表す。ただし, H-MFI の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は 40 である。吸着点であるプロトンやカチオンが存在すると結晶内拡散係数 (分子の mobility) の値は大きく減少する。特に, 吸着点が存在するとオレフィンはパラフィンのほぼ 1/100 程度しか動いていないことが分かる²⁵⁾。

4.4. 共存物質とコークによる拡散障害が結晶内拡散係数に与える影響^{20)~23)}

Fig. 4 の装置を用いると, 脱着過程において, 触媒に残存する吸着量の経時変化を多成分系について測定することができる。**Fig. 21** は *n*-ヘプタンと *n*-オクタン二成分系についてシリカライトの脱着過程における残存吸着量の経時変化 (図中の実



n-heptane: fast component, *n*-octane: slow component.

Fig. 21 Typical Transient Changes in the Amounts of *n*-Heptane and *n*-Octane Remaining in Silicalite-1 in the Binary Component System

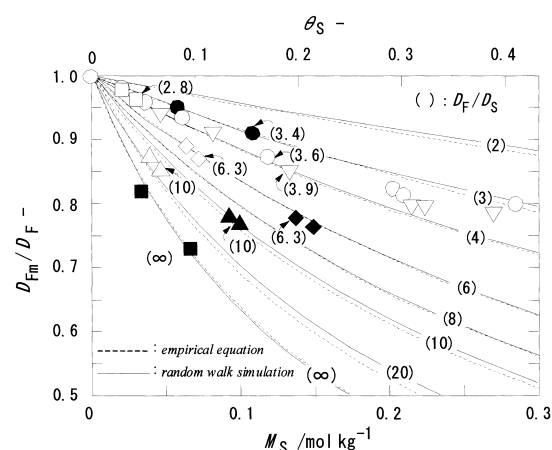


Fig. 22 Effect of the Number of Co-existing Slow Component Molecules on Diffusivity of the Fast Component Molecules in Binary Component Systems for Silicalite-1

線) を示す。この結果と, Eq. (6) を用いることで脱着過程における二成分系の結晶内拡散係数が求められる。ただし, 図中, D_{Fm} と D_F は, それぞれ拡散速度が速い分子 (この場合は *n*-ヘプタン) の二成分系および単成分系の結晶内拡散係数を, D_{Sm} と D_S はそれぞれ拡散速度が遅い分子 (*n*-オクタン) の二成分系と単成分系の結晶内拡散係数を表す。求めた D_{Fm} と D_{Sm} を用いて Eq. (6) によって計算した残存吸着量の経時変化を図中の破線で示す。

そこで, *n*-ヘプタン, *n*-オクタン, *ortho*-キシレン, *meta*-キシレンの中から二成分を選び, 測定温度を変えて拡散係数を測定した結果を **Fig. 22** に示す。**Fig. 21** と同様に, 図中の D_{Fm} と D_F は, それぞれ拡散速度が速い分子の二成分系および単

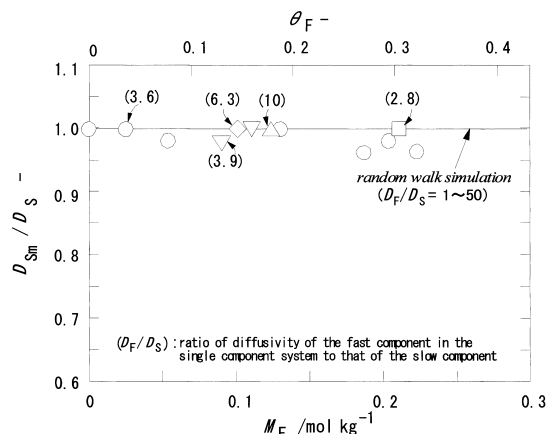


Fig. 23 Effect of the Number of Co-existing Fast Component Molecules on Diffusivity of the Slow Component Molecules in Binary Component Systems for Silicalite-1

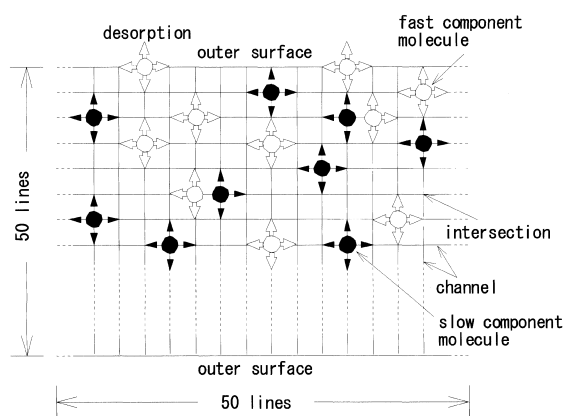


Fig. 24 Lattice Model of the Pore Structure of Silicalite-1

分子の結晶内拡散係数を、 D_s は拡散速度が遅い分子の単成分系の結晶内拡散係数を表す。また、括弧内の数値は単成分系で測定した速い分子と遅い分子の結晶内拡散係数の比 (D_F/D_S) を表す。共存する遅い分子の速度が遅いほど、そしてその存在量が多いほど拡散速度が速い分子の結晶内拡散係数 D_{Fm} (mobility) は小さくなる。一方、遅い分子の拡散係数 (D_{Sm}) は速い分子の影響は受けなかった (Fig. 23)。このことは、実際の反応において反応物質の濃度が高くなると分子間の拡散速度の差が小さくなり、形状選択性が小さくなることを示唆する。

この現象を表現するため、Fig. 24に示す格子モデルを用い、脱着過程の Random walk のシミュレーションを単成分系および二成分系について行った。

Fig. 25は格子モデルの際の速い分子と遅い分子の残存吸着量の経時変化を示す。この場合、脱着途中の残存吸着量 (M_t) と初期吸着量 (M_0) の比はEq. (6)よりEq. (16)で表せる。

$$\frac{M_t}{M_0} = \sum_n \frac{4}{q_n} \frac{\sin q_n - q_n \cos q_n}{2q_n - \sin 2q_n} \sin q_n \exp \left[-\frac{D' q_n^2}{S^2} N \right] \quad (16)$$

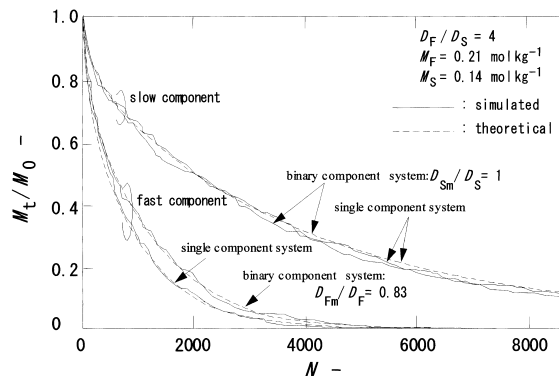


Fig. 25 Typical Transient Changes in the Number of Remaining Fast and Slow Components in Single Component and Binary Components Systems for the Lattice Shown in Fig. 24

ここで、 N は計算の回数 (実際の時間に相当)、 S は格子のサイズ (ゼオライトの結晶径に相当)、 D' は格子モデルの結晶内拡散係数 (実際の結晶内拡散係数に相当) である。

Fig. 25の残存吸着量 (実線) はEq. (16)を用いて表現することができる (図中の破線)。その際に得られる二成分系と単成分系の格子モデルの結晶内拡散係数の比 (D_{Fm}/D') はEq. (17)のように、実測される i 成分 ($i=F, S$)の結晶内拡散係数の比 (D_{im}/D_i) に等しい。

$$\frac{(D_{Fm}'/S^2)}{(D'/S^2)} = \frac{D_{Fm}'}{D'} = \frac{D_{Fm}}{D_i} \quad (17)$$

このようにして求めた D_{Fm}/D_F と D_{Sm}/D_S をそれぞれ Figs. 22, 23の実線で示す。

コーク付着 MFI の結晶内拡散係数の変化を表す式を基本に²¹⁾、Fig. 22の結果を用いて速い分子の結晶内拡散係数の二成分系と単成分系の比 (D_{Fm}/D_F) についてEq. (18)の実験式を得た。

$$D_{Fm}/D_F = 1/(1 + KM_S) \quad (18-a)$$

$$K = 5.8[1 - e^{-0.085(D_F/D_S - 1)}], \quad D_F/D_S > 1 \quad (18-b)$$

ここで、 M_S は遅い分子の吸着量 [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$] を表す。Fig. 22の破線はEq. (18)で計算した値を表している。また、図中の■ (∞)はコーク付着の場合を表しており、分子量を $3 \times 10^2 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ として計算した場合を示す。

4.5. MFIの有効拡散係数²⁵⁾

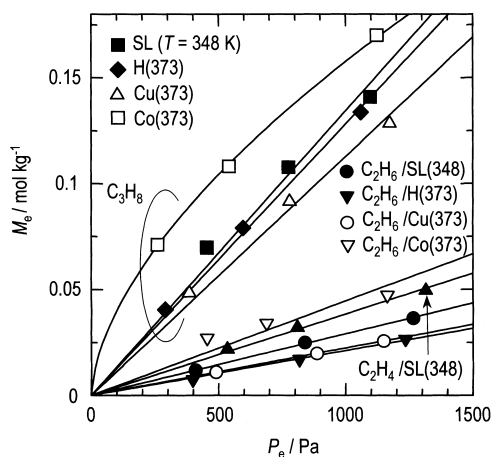
Figs. 26, 27はそれぞれ各種 MFI (図中の MFI 試料は Figs. 19, 20と同じ) への低級パラフィンとオレフィンの吸着等温線を示す。吸着等温線は Henry 型と Freundlich 型に大きく分けられる。これら吸着等温式のパラメーターを Tables 5と6にまとめる。表中のパラメーターを用いることで、Eq. (19)から分配係数 (H) を計算することができる。

$$(\text{Henry 型}) \quad H = K_H R_g T p \quad \text{[—]} \quad (19-a)$$

$$(\text{Freundlich 型}) \quad H = (K_F R_g T p) p_c^{(1/n-1)} \quad \text{[—]} \quad (19-b)$$

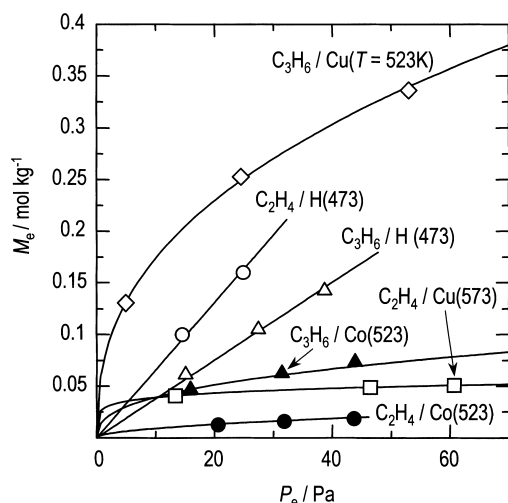
ここで、 ρ はMFIの密度 ($1.79 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) である。この分配係数 (H) を結晶内拡散係数に乗ずることで有効拡散係数 (D_{eff}) が推算できる。

Tables 5, 6, およびEq. (19)を用いてFig. 19の結晶内拡散



SL: silicalite-1, H: H-MFI, Cu: Cu-MFI, Co: Co-MFI.

Fig. 26 Typical Adsorption Isotherms of Paraffins on MFI



SL: silicalite-1, H: H-MFI, Cu: Cu-MFI, Co: Co-MFI.

Fig. 27 Typical Adsorption Isotherms of Olefins on MFI

係数から求めた低級パラフィンの有効拡散係数を **Fig. 28** に示す。パラフィンの吸着は圧力が 1.33 kPa 以下で線形であるため、その圧力範囲で有効拡散係数の圧力依存性はない。また、パラフィンの有効拡散係数は非晶質の触媒に比較して、およそ形状拡散支配の場合で約 1/100、酸点上の滞留が支配の場合で約 1/10000 となる。

一方、金属カチオンおよびプロトン有する MFI へのオレフィンの吸着等温線は *Freundlich* 型である (**Table 6**)。そのため、Eq. (19-b) から分かるように分配係数が圧力依存性を持ち、それが有効拡散係数の圧力依存性となって現れる。このようにして求めたエチレンの Cu-MFI (**Figs. 19, 20** と同じ試料) の有効拡散係数 (D_{eff}) を **Fig. 29** の実線で示す。予想されるように圧力増加に従い D_{eff} は小さくなる。図中の■は異なる結晶サイズの Cu-MFI を用いた C_2H_4 による NO_x 分解反応を 573 K

Table 5 Parameters of *Henry's* Constant

Sample	Molecule	Pre-exponential constant factor, K_0 [mol · kg ⁻¹ · Pa ⁻¹]	Adsorption enthalpy, $-\Delta H$ [kJ · mol ⁻¹]
SL	C_2H_6	1.4×10^{-9}	28.9
	C_3H_8	5.6×10^{-9}	29.2
	C_2H_4	3.3×10^{-10}	33.8
H-MFI	C_2H_6	7.9×10^{-10}	31.6
	C_3H_8	2.6×10^{-10}	40.7
	C_2H_4	2.5×10^{-9}	58.7
Cu-MFI	C_3H_6	4.6×10^{-11}	72.6
	C_2H_6	1.1×10^{-9}	30.4
	C_3H_8	2.0×10^{-9}	33.6

Henry's constant: $K_H = K_0 \exp[-\Delta H/(RT)]$.

Table 6 Parameters of *Freundlich's* Constant

Sample	Molecule	T/K	K_F	$1/n$
Cu-MFI	C_2H_4	473	0.03	0.3
		523	0.028	0.17
		573	0.028	0.15
		598	0.024	0.15
		623	0.022	0.15
	C_3H_6	473	0.10	0.50
		523	0.069	0.40
		548	0.049	0.37
		573	0.043	0.35
		598	0.035	0.32
Co-MFI	C_2H_6	623	0.029	0.32
		323	0.028	0.56
		348	0.0013	0.56
		373	0.0010	0.60
		398	1.5×10^{-4}	0.74
		423	4.9×10^{-5}	0.82
	C_3H_8	373	0.0026	0.60
		398	0.0013	0.60
		423	0.0010	0.60
		473	1.1×10^{-4}	0.75
		523	9.8×10^{-6}	0.94
		573	0.0053	0.45
	C_2H_4	373	0.052	0.097
		423	0.029	0.017
		448	0.019	0.24
		473	0.016	0.24
		523	0.0027	0.51
		573	0.00090	0.45

$$M_e [\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}] = K_F P_e^{1/n}, P_e [\text{Pa}].$$

で実施し、その活性より推算した有効拡散係数の値を示す (Cu イオン交換率は **Figs. 19, 20** の Cu-MFI と同じ 44%)^{18),19)}。この値は、結晶内拡散係数および分配係数より計算した値とよく一致している。

分配係数は前述のように、ゼオライト相と気相の濃度比を表す。この値は Eq. (19) によって計算されるが、有効拡散係数と結晶内拡散係数の比より容易に推算される。**Fig. 19** と **Fig. 28** を比較することで、パラフィンの分配係数は 100 程度である。

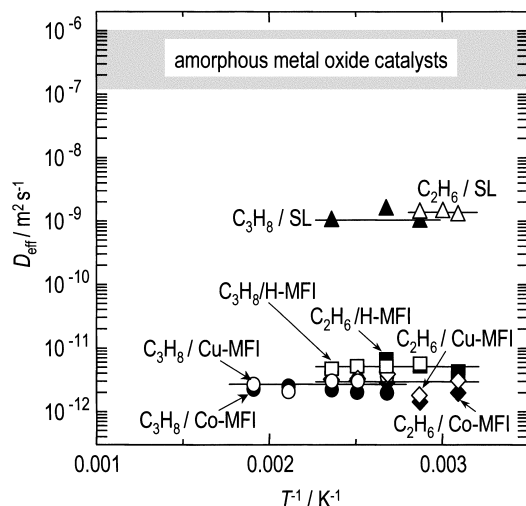


Fig. 28 Temperature Dependence of Effective Diffusivity of Paraffins for MFI

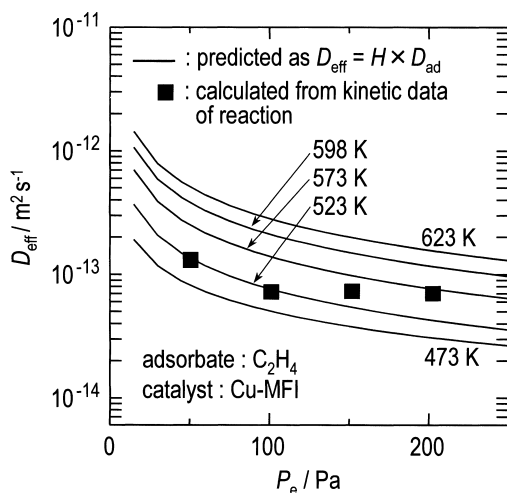


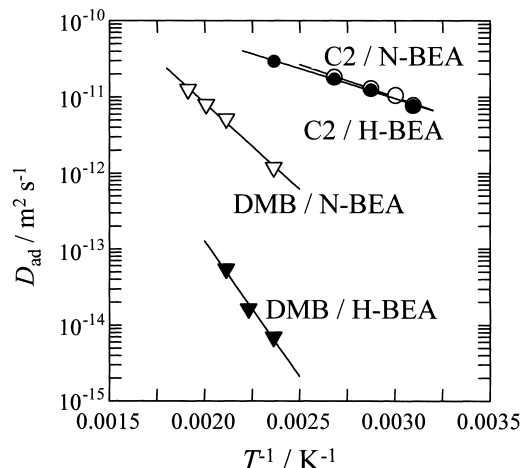
Fig. 29 Dependency of Effective Diffusivity of C_2H_4 within Cu-MFI at Different Temperatures

また、Fig. 20 と Fig. 29 を比較するとオレフィンとは 10,000 となる。一方、Fig. 19 と 20 を比較することで、オレフィンの mobility はパラフィンのおよそ 1/100 程度である。これらのことから、オレフィンは金属カチオンやプロトンが存在すると、その mobility はパラフィンの 1/100 となるが、逆に濃縮効果は 100 倍程度となる。その結果、見かけ上、有効拡散係数はほぼ同じとなる。これらのことは、活性から推算する有効拡散係数からは得られない知見である。

5. その他のゼオライト

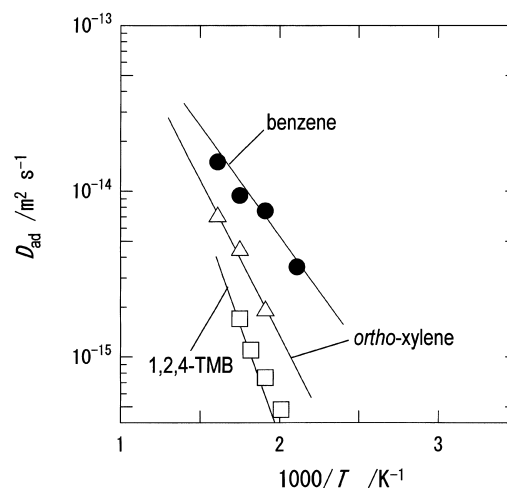
MFI で見られた現象は他のゼオライトでも観測される。本節では Beta 型 (BEA), Y 型 (FAU), モルデナイト (MOR) の拡散係数を紹介する。

Fig. 30 はエタンの BEA の結晶内拡散係数の Arrhenius プロ



H-BEA: BEA, N-BEA: obtained by treating H-BEA with nitric acid.

Fig. 30 Intracrystalline Diffusivities of Ethane and Dimethylbutane (DMB) for BEA

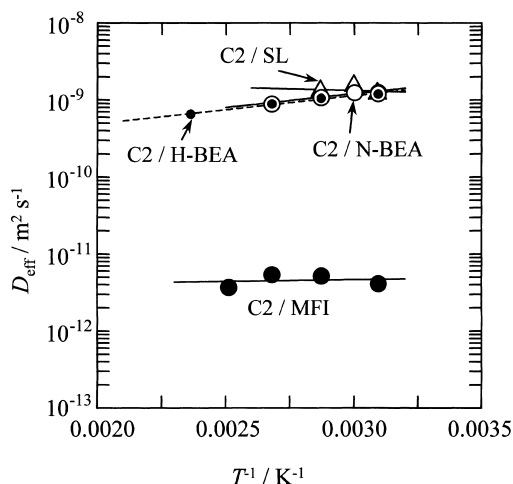


1,2,4-TMB: 1,2,4-trimethylbenzene.

Fig. 31 Intracrystalline Diffusivities of Mononuclear Aromatics for BEA (H-BEA in Fig. 30)

ットを示す。図中、H-BEA はプロトン型の BEA ($Si/Al = 100$, 結晶サイズ = $36.2 \mu m$) を、N-BEA は H-BEA を 1 N 硝酸で還流下 4 回処理したものである (酸量は H-BEA の半分)。酸点が多く存在する H-BEA では、酸点上に吸着する分子を別の分子が追い越せるため、H-BEA の拡散係数は酸量が少ない N-BEA に比べて若干低下するのみである。そこで、分子径の大きいジメチルブタン (DMB) の結晶内拡散係数を同じ図に示す。H-BEA の結晶内拡散係数は N-BEA に比較して小さく、MFI で観測された場合と同様の吸着阻害の拡散現象が観測される。

Fig. 31 はベンゼン、ortho-キシレンと 1,2,4-トリメチルベンゼン (以下、1,2,4-TMB とする) の結晶内拡散係数の Arrhenius



H-BEA and N-BEA: same samples in Fig. 30, SL: silicalite-1.

Fig. 32 Effective Diffusivities of Ethane for BEA and MFI

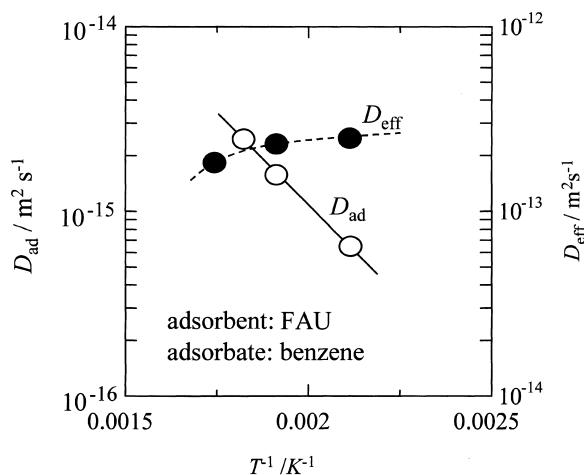


Fig. 33 Intracrystalline and Effective Diffusivities of Benzene for FAU

プロットを示す。細孔径の大きさに近い芳香族では、MFIで観測された場合と同様に形状拡散が観測される。また、MFIでは *ortho*-キシレンと *meta*-キシレンはほぼ同じ値であったが、Fig. 31 のように細孔径よりも分子径の小さい分子を取り扱う場合、最小分子径が等しくても *ortho*-キシレンよりも分子量の大きい 1,2,4-TMB の拡散が遅くなる。

Fig. 32 はエタンの BEA および MFI の有効拡散係数を示す (図中、H-BEA と N-BEA は Fig. 30 と同じ試料)。Fig. 32 より、酸点を有する試料について比較すると、吸着分子を別の分子が追い越せる場合 (H-BEA) と、追い越せない場合 (MFI) の差がよく現れている。また、Fig. 30 および Fig. 32 を比較することで濃縮効果は 100 倍 (分配係数 = $D_{\text{eff}}/D_{\text{ad}}$ で得られる) 程度となる。これら濃縮効果は Fig. 33 に示す FAU²⁶⁾ および Fig. 34 に示す MOR (試料は触媒学会参照触媒: JRC-Z-HM15, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 14$) についても観測される。

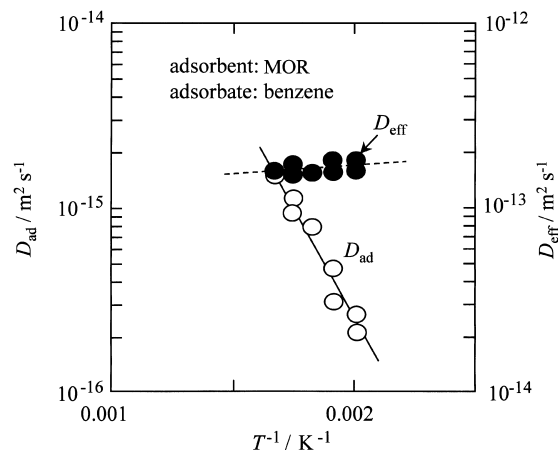


Fig. 34 Intracrystalline and Effective Diffusivities of Benzene for MOR

MFI も含め各種ゼオライトの有効拡散係数の温度依存性は小さく、通常、非晶質で観測される有効拡散係数とは異なり負の活性化エネルギーを有する。結晶内拡散係数 (分子の mobility) の活性化エネルギーを E 、分配係数の吸着エンタルピーを ΔH とすると、有効拡散係数の活性化エネルギーは $E + \Delta H$ となる。 ΔH は負の値であり、ミクロ細孔ではその絶対値が大きいため $E + \Delta H$ の値が負となるためである。この現象はゼオライトなどのミクロ細孔を有する多孔体の特徴と考えられる。

6. おわりに

ゼオライトのミクロ細孔内の拡散係数について特徴的な部分について紹介したが、いずれの現象も通常の触媒には見られないものである。また、単に装置設計で用いる有効拡散係数ではなく、分配係数と結晶内拡散係数を分離して解析することで細孔内の分子の挙動が把握できる。この機構と活性点上の反応を組み合わせることで、実際に観測されるゼオライト固体酸触媒の反応特性を理解できるものと考えられる。

References

- 1) Hashimoto, K., Masuda, T., Ueda, H., Kitano, N., *Appl. Catal.*, **22**, 147 (1986).
- 2) Hashimoto, K., Masuda, T., Hariguchi, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, (3), 575.
- 3) Masuda, T., Mizota, H., Hashimoto, K., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **20**, 170 (1994).
- 4) Ed. by Soc. Chem. Engineers, Jpn., "Kagaku-kogaku no Shinpo No. 29, Shokubai Kogaku Chap. 8, Shokubai Purosesu niokeru Idougennshou," Maki-shoten, (1995), p. 99-113. 化学工学会編, "化学工学の進歩 No. 29, 触媒工学, 第 8 章触媒プロセスにおける移動現象," 横書店, (1995), p. 99-113.
- 5) Niijima, H., *Shokubai*, **28**, 15 (1986).
- 6) Fogler, H. S., "Elements of Chemical Reaction Engineering," 3rd ed., Prentice Hall PTR, London (1999).
- 7) Jobic, H., Bee, M., Caro, J., Bullow, M., Karger, J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **56**, 4201 (1989).
- 8) Xiao, J., Wei, J., *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1143 (1992).
- 9) Shah, D. B., Guo, C. J., Hayhurst, D. T., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 1143 (1995).

- 10) Song, L., Rees, L. V. C., *Micropor. Mater.*, **6**, 363 (1996).
- 11) Ruthven, D. M., Mic, M., Richard, E., *Zeolites*, **11**, 647 (1991).
- 12) Jama, M. A., Delmas, M. P. F., Ruthven, D. M., *Zeolites*, **18**, 200 (1997).
- 13) Sun, M. S., Talu, O., Shah, D. B., *AIChE J.*, **42**, 3001 (1996).
- 14) Garcia, S. F., Weisz, P. B., *J. Catal.*, **142**, 691 (1993).
- 15) Hashimoto, K., “Hannnou-kogaku,” Baifukan, (1993).
橋本健治, “反応工学,” 培風館, (1993).
- 16) Fujikata, Y., Masuda, T., Ikeda, H., Hashimoto, K., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **21**, 679 (1998).
- 17) Masuda, T., Fujikata, Y., Nishida, T., Hashimoto, K., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **23**, 157 (1998).
- 18) Shichi, A., Satsuma, A., Hattori, T., *Appl. Catal. A: General*, **207**, 315 (2001).
- 19) Shichi, A., Katagi, K., Okubo, Y., Masuda, T., Satsuma, A.,
Hattori, T., *Shokubai*, **41**, 424 (1999).
- 20) Masuda, T., Fujikata, Y., Ikeda, H., Hashimoto, K., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **38**, 323 (2000).
- 21) Masuda, T., Murakami, N., Hashimoto, K., *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 2775 (1992).
- 22) Masuda, T., Hashimoto, K., *ACS Symposium Series*, **634**, 62 (1996).
- 23) Masuda, T., Hashimoto, K., *Zeoraito*, **11**, 2 (1994).
- 24) Hashimoto, K., Masuda, T., Murakami, N., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **69**, 477 (1991).
- 25) Masuda, T., Okubo, Y., Mukai, S. R., Kawase, M., Hashimoto, K., Shichi, A., Satsuma, A., Hattori, T., Kiyozumi, Y., *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 889 (2001).
- 26) Masuda, T., Fukada, K., Fujikata, Y., Ikeda, H., Hashimoto, K., *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 1879 (1996).

要 旨

ゼオライト触媒のミクロ孔内における特異な拡散現象

増田 隆夫

北海道大学大学院工学研究科物質工学専攻, 060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目

ゼオライトの拡散機構について, MFI 型ゼオライトを中心に紹介した。拡散には結晶内拡散係数と有効拡散係数がある。結晶内拡散係数はゼオライト結晶内の mobility を表し, その値に分配係数 (= 拡散分子の結晶内濃度 / 気相濃度) を乗ずることで有効拡散係数が得られる。そのため, 主に結晶内拡散係数を取り扱った。MFI 型ゼオライトの拡散は主に, (1) 形状拡散, (2) 細孔入口部の拡散抵抗, (3) 吸着阻害の拡散, (4) 共存物質の影響, に支配される。(1) と (2) に関して, まず吸着過程と脱着過程の結晶内拡散係数を測定した。両過程の拡散係数を比較したところ, 拡散分子と細孔内および細孔入口部との立体障害によって拡散が支配されており, その寄与が吸着と脱着過程で異なることが分かった。また, 金属格子内の拡散現象を基に, 結晶内拡散係数を推算するモデル式を導出した。(3)

に関しては, 低温領域では拡散分子の酸点上での滞留が拡散を支配することが分かった。また, 酸点および金属カチオンを含む MFI 型ゼオライトへの低級パラフィンやオレフィンの拡散でも, 同様に吸着阻害の拡散現象が観察された。(4) に関しては, 二成分のうち拡散が速い成分だけが共存分子の影響を受け, 拡散係数は単成分系での値よりも著しく減少した。また, 二成分系と単成分系の結晶内拡散係数の比を Random walk simulation で予測するとともに, 計算する実験式を提案した。さらに, 吸着等温線から求めた分配係数を結晶内拡散係数に乗ずることで有効拡散係数を求めた。その値は異なる結晶サイズのゼオライトを用いた反応実験で推算した値と良好に一致した。また, 分配係数の値より, ゼオライト中の分子の濃度は気相の 100 倍以上となっており, 濃縮効果を見出した。