



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	HZSM-5ゼオライト触媒によるトルエンのメチル化反応の形状選択性の解析 : 結晶内および外表面の寄与
Author(s)	橋本, 健治; 増田, 隆夫; 播口, 陽一
Citation	日本化学会誌, 1989(3), 575-582 https://doi.org/10.1246/nikkashi.1989.575
Issue Date	1989
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70865
Rights	©1989 The Chemical Society of Japan
Type	journal article
File Information	nikka1989.575.pdf



論文特集「ゼオライトの化学とその応用」

(日本化学会誌, 1989, (3), p. 575~582)

© 1989 The Chemical Society of Japan

HZSM-5 ゼオライト触媒によるトルエンの メチル化反応の形状選択性の解析 ——結晶内および外表面の寄与——

(1988 年 7 月 7 日 受理)

橋本健治*・増田隆夫・播口陽一

HZSM-5 類似ゼオライト触媒を用いたトルエンのメチル化反応の形状選択性を表現するモデルを提出した。このモデルでは結晶内拡散と結晶の内・外表面の酸強度分布曲線の形状選択性への影響を考慮している。反応温度での結晶内の有効拡散係数はトルエンのメチル化反応の温度範囲 (473~673 K) で活性をもたない高シリカの HZSM-5 を用いて直接測定した。*p*-, *m*- および *o*-キシレンの拡散係数の比はおおよそ 10:1:1 であった。結晶内と結晶外表面の酸強度分布曲線を著者らがすでに提出した方法により分離測定した。結晶内部と結晶外表面でのトルエンのメチル化反応とキシレンの異性化反応の速度定数は 2 種類の触媒を用いて推定した。一つは結晶内部のみに酸点をもつ触媒, 他は結晶外表面にのみ酸点をもつ触媒である。これらの特性値を用いてモデルを検討した結果, モデル式は見かけの形状選択性をよく予測することがわかった。さらに, 本解析法を用いることで, トルエンのメチル化反応に対して高い形状選択性をもつ HZSM-5 ゼオライトを調製するための指針を与える線図を得た。

1 緒 言

HZSM-5 ゼオライト触媒の結晶内には, ベンゼン環の大きさにはほぼ等しい細孔径をもつ 2 種類の細孔が存在するために (straight channel と zigzag channel; 図 1 (b) 参照), 分子径が細孔径に近い炭化水素分子の反応において, 優れた形状選択性を発揮する。なお, HZSM-5 触媒は典型的な固体酸触媒であり活性点である酸点は結晶内部だけでなく外表面にも分布するために形状選択性が低下する。このようにして HZSM-5 ゼオライトの形状

選択性は結晶の大きさ, 反応物質の結晶内拡散係数, そして結晶内と結晶外表面の酸特性に強く影響を受ける^{1)~3)}。そのため, 形状選択性に影響を与えるこれら因子を解析することで, 見かけの形状選択性を表現するモデルを確立し, それを基にして, より高い形状選択性を有する触媒を調製するための指針を得ることが重要である。しかし, 室温付近で測定された結晶内拡散係数の測定値は報告されているが, これらは主として吸着分離操作を対象としたものであり, 通常の触媒反応温度 (473~773 K) での種々の反応物質の拡散係数の測定値はほとんど報告されていない⁴⁾。さ

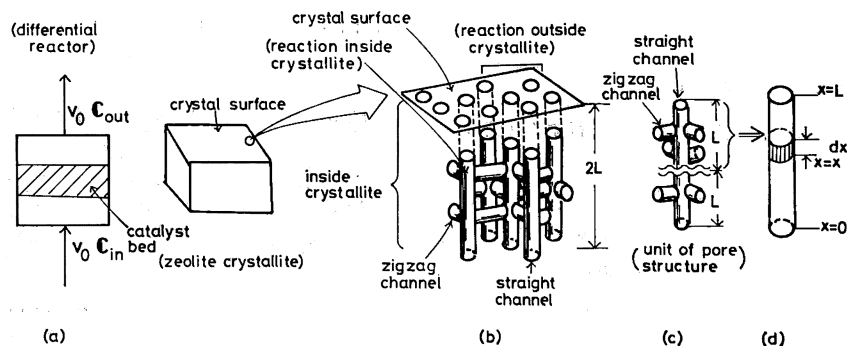


Fig. 1 Schematic representations of pore structure in HZSM-5 zeolite crystallite

京都大学工学部化学工学科, 606 京都市左京区吉田本町
1) J. Wei, *J. Catal.*, 76, 433(1982).
2) W. T. Mo, J. Wei, *Chem. Eng. Sci.*, 41, 703(1986).

3) S. Namba, K. Sato, K. Fujita, J. H. Kim, T. Yashima, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 28, 661(1986).
4) A. Z. Kanova, M. Buelow, H. Schlodder, *Zeolites*, 7, 115(1987).

らに、ゼオライトの結晶内と外表面に分布する酸点の強度分布は分離して測定されていない。また Wei¹⁾ は HZSM-5 の形状選択性を表現するモデルを提出しているが、結晶外表面での反応を無視している。さらにモデルの妥当性を実験的に検証していない。

本研究の目的は、結晶内の拡散係数と結晶内・外表面の酸強度分布を考慮して、HZSM-5 の形状選択性を表現するモデルを提供し、その妥当性を実験的に検証することにある。そのために、まず、(1) 反応温度下での結晶内の有効拡散係数の値を測定し、(2) 結晶内・外表面の酸強度分布を分離して測定し、さらには、(3) 結晶内・外表面の反応速度をそれぞれ求める必要がある。

上記の (1)~(3) の各項について以下のように研究を行なった。

(1) 結晶内の有効拡散係数の測定法として、クロマトグラフ法、重量法、定容法がある⁵⁾。クロマトグラフ法では触媒を充填した吸着管に、吸着物質をパルス状で導入し、吸着管出口の濃度の経時変化を測定する。重量法では、熱てんびんに触媒を吊して吸着物質の吸着にともなう起きる触媒の重量変化を追跡する。しかし、クロマトグラフ法と重量法ではキャリアーガスの種類と流速に拡散係数の値が影響されるなどの種々の問題点がある。定容法では、真空容器内に少量の触媒を入れ、真空にした後、吸着質の 100% 蒸気を少量導入し、吸着にともなう全圧変化を測定する。この方法ではキャリアーガスの影響がなく、吸着質の導入量を少なくすることで吸着の進行にともなう温度変化を抑えることができるため、正確な結晶内の拡散係数を求めることができる。本研究ではこの定容法により拡散係数の測定実験を行なった。また、触媒として反応温度で触媒活性をもたない高シリカ HZSM-5 ゼオライトを用いた。

(2) 結晶内・外表面の酸強度分布の分離測定には、著者が提出した新しい方法を用いて行なった^{9)~8)}。

(3) 結晶内・外表面の反応速度は 2 種類の触媒を用いて測定した。一つは結晶内のみ酸点をもつ触媒（四塩化ケイ素を用いて HZSM-5 触媒を処理して調製した）、他の一つは結晶外表面のみ酸点をもつ触媒（三塩化アルミニウムを用いて高シリカの HZSM-5 触媒を処理して調製した）である。

トルエンのメチル化反応による *p*-キシレン生成反応を行ない、(1)~(3) で得た特性値を用いて、提出したモデルの妥当性を検証した。

2 形状選択性の数学モデル

トルエンのメチル化反応は以下の各過程を経て進行する (図 1 (b) 参照)。

- 1) トルエンとメタノールの結晶内への拡散。
- 2) 結晶内部の酸点上でのトルエンのメチル化反応。
- 3) 結晶内部の酸点上でのキシレンの異性化反応。

- 4) 生成したキシレンの結晶内部から結晶の外側への拡散。
- 5) 結晶外表面に分布する酸点上でのキシレンの異性化反応。

酸強度が同じであれば、酸点あたりのメチル化反応の速度は結晶内と結晶外表面の酸点で同じと考えられる。しかし、結晶内に分布する酸点数にくらべて結晶外表面の酸点は少ない。また、結晶外表面を処理して、結晶内のみ酸点をもつ触媒（“3 触媒の調製”を参照）と、処理する前の触媒を用いてトルエンのメチル化反応を行なった結果、実験誤差内で両者の間に差はみられなかった。そのため、本モデルでは結晶外表面の酸点上でのトルエンのメチル化反応を無視した。一方、結晶内のキシレンの異性化反応は結晶内拡散による物質移動抵抗が大きいため、見かけ上小さくなる。さらに、結晶内と結晶外表面での異性化反応の選択性も異なる。そのため、キシレンの異性化反応については結晶内と結晶外表面での反応を考慮した。

本研究では微分反応器の条件下で反応を行なう場合について考える。トルエンの濃度はメタノールにくらべて十分に大きく、トルエンのメチル化反応はメタノールについて一次反応と近似する。結晶内部でのメタノールの拡散速度はメチル化反応にくらべて十分に速いため、結晶内でのメタノールの濃度は一定値、 C_M で近似する。この仮定の妥当性は結晶内部のトルエンのメチル化反応の修正 Thiele modulus を計算することで検証した。上記の 2), 3) と 5) の各過程の量論式は図 2 に示した。

2.1 基礎式の導出

キシレンの異性体の生成速度は上記の 1)~5) の各過程に示したように結晶内と外表面での反応の和として得られる。そこで、まず結晶内と外表面上での反応について物質収支を求め、それらを用いて見かけの異性体の生成速度を求めた。

2.1.1 結晶内のキシレン生成・異性化反応：HZSM-5 の結晶内には、たがいに平行な straight channel とそれらを結ぶ zigzag channel が存在する (図 1 (b))。拡散物質がゼオライト結晶の一つの外表面から反対側の表面へ結晶内を移動するときに移動する距離は zigzag channel の方が straight channel の場合よりも約 1.4 倍長くなる。その結果、ゼオライト結晶が立方体であっても、見かけの結晶内の物質移動は拡散距離の短い straight channel 内の移動に支配され、これに比較して zigzag channel を通る物質移動は無視できると考えられる⁹⁾。そのため、拡散によって見かけの反応速度が影響されるトルエンのメチル化反応では、図 1 (b) の細孔の系を図 1 (c) に示す細孔の単位で代表

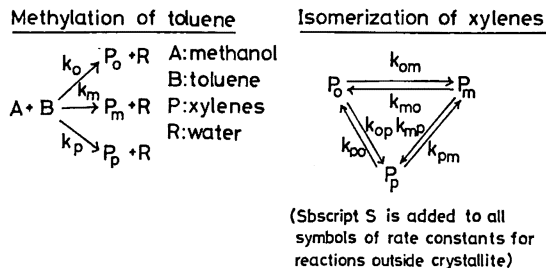


Fig. 2 Stoichiometry of methylation of toluene and isomerizations of xylene isomers

- 5) J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford, 2nd ed. (1975).
- 6) K. Hashimoto, T. Masuda, T. Mori, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 28, 503(1986).
- 7) 橋本健治, 増田隆夫, 高木嘉則, 触媒, 29, 406(1987).
- 8) K. Hashimoto, T. Masuda, H. Motoyama, H. Yakushiji, M. Ono, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 25, 243(1986).

- 9) W. O. Haag, R. M. Lago, P. B. Weisz, *Farad. Dis. Chem. Soc.*, 72, 317(1981).

できる。さらに、この細孔を図 1 (d) の二次元構造をもつ細孔に近似した。その結果、細孔内のキシレンの物質収支は

$$\rho k C_A - \rho K C_1 + D \frac{d^2 C_1}{dx^2} = 0 \quad (1)$$

結晶の厚さを $2L$ とすると境界条件は

$$x=0; dC_1/dx=0, x=\pm L; C_1=C_s=HC_{out} \quad (2)$$

$$k = \begin{pmatrix} k_o \\ k_m \\ k_p \end{pmatrix}, D = \begin{pmatrix} D_o & 0 & 0 \\ 0 & D_m & 0 \\ 0 & 0 & D_p \end{pmatrix}, H = \begin{pmatrix} H_o & 0 & 0 \\ 0 & H_m & 0 \\ 0 & 0 & H_p \end{pmatrix},$$

$$K = \begin{pmatrix} k_{om} + k_{op} & -k_{mo} & -k_{po} \\ -k_{om} & k_{mo} + k_{mp} & -k_{pm} \\ -k_{op} & -k_{mp} & k_{po} + k_{pm} \end{pmatrix} \quad (3)$$

ここで、 C_1 はキシレンの 3 種類の異性体の結晶内の濃度を表わすベクトル $(C_o, C_m, C_p)_1^T$ であり、添字 o, m, p はそれぞれ o -, m -, p -キシレンを示し、out と in は図 1 (a) に示すように反応器出口と入口のガスを表わす。さらに添字 1 と S はそれぞれ結晶内と結晶外表面を示す。また、 K は結晶内のキシレンの異性化反応の速度定数の行列を表わし、 H は結晶外表面での吸着の Henry 定数の行列である。そして、 ρ は結晶の密度を表わす。

式 (1) を式 (2) の条件で解くと次式が得られる。

$$C(x) = P \left\{ \frac{1}{\lambda_1^2} \left(1 - \frac{\cos h \sqrt{\rho} \lambda_1 x}{\cos h \sqrt{\rho} \lambda_1 L} \right) \right\} P^{-1} D^{-1} \times k C_A + P \left\{ \frac{\cos h \sqrt{\rho} \lambda_1 x}{\cos h \sqrt{\rho} \lambda_1 L} \right\} P^{-1} C_s \quad (4)$$

ここで、 P は $D^{-1}K$ の固有値 λ_1^2 に対する固有ベクトル P_1 の行列を表わす。結晶内でのキシレンの異性体の生成速度 r_1 は結晶内から結晶の外へのキシレンの流束に等しいので式 (4) から次式が得られる。

$$r_1 = -a_m D \frac{dC_1}{dx} \Big|_{x=L} = T_1 k C_A - T_2 H C_{out} \quad (5)$$

ここで、

$$T_1 = a_m D P \left[\frac{\sqrt{\rho}}{\lambda_1} \tan h (\sqrt{\rho} \lambda_1 L) \right] P^{-1} D^{-1},$$

$$T_2 = a_m D P [\sqrt{\rho} \lambda_1 \tan h (\sqrt{\rho} \lambda_1 L)] P^{-1} \quad (6)$$

$$D^{-1}K = P(\lambda_1^2) P^{-1}$$

また、 a_m は結晶外表面積を表わす。

2.1.2 結晶外表面でのキシレンの異性化反応: 結晶内で生成したキシレンは結晶外表面 (図 1 (b)) の酸点上で、さらに異性化反応を受け、その組成を変える。その反応速度は

$$r_s = -K_s C_s = -K_s H C_{out} \quad (7)$$

で与えられる。ここで、 K_s は K に対応する結晶外表面でのキシレンの異性化反応の速度定数の行列を表わす。

見かけのキシレンの異性化反応は結晶内での反応 (式 (5)) と結晶外表面での反応 (式 (7)) の和として得られる。これらの値を用いると図 1 (a) に示した微分型反応器全体の物質収支は

$$(C_{out} - C_{in})v_0 = (r_1 + r_s)w \quad (8)$$

で与えられる。ここで v_0 はガス流量 [m^3/s], w は触媒質量 [kg] を表わす。式 (8) に式 (5) と式 (7) を代入すると、反

応器出口ガスのキシレンの濃度 C_{out} は次式のように求められる。

$$C_{out} = (C_o, C_m, C_p)_{out}^T$$

$$= \left[I + \frac{w}{v_0} (T_2 + K_s) H \right]^{-1}$$

$$\times \left[C_{in} + \frac{w}{v_0} T_1 k C_A \right] \quad (9)$$

結晶内拡散係数と結晶内と外表面での反応速度定数の値がわかっているとき、式 (9) により反応器出口ガス中のキシレンの各異性体の濃度が計算できる。そして、パラ異性体の選択率 S_p が次式から容易に計算される。

$$S_p = C_p / (C_o + C_m + C_p) \quad (10)$$

本研究では、微分型反応器を用いて反応実験を行なったため、反応実験で測定される選択率は初期微分選択率であり、メタノールの反応率がゼロの条件下での初期選択率を表わす。この値は形状選択性の一つの指標とみなせる。

3 触媒の調製

本研究では結晶外表面と結晶内部での反応および結晶内拡散係数を評価するために、以下に示すような 3 種類の触媒を調製して実験に用いた。

1. 酸点をもたない触媒 (高シリカ HZSM-5 ゼオライト): “触媒-N”
2. 結晶外表面にのみ酸点をもつ触媒: “触媒-S”
3. 結晶内にのみ酸点をもつ触媒: “触媒-I”

“触媒-N” を用いて結晶内拡散係数の測定を行なう。そして、“触媒-S” を用いてキシレンの異性化反応を行ない、結晶外表面でのキシレンの異性化反応の速度パラメーターを推算する。さらに、“触媒-I” を用いてトルエンのメチル化反応とキシレンの異性化反応を行ない、結晶内でのこれらの反応の速度パラメーターを求める。

まず、水ガラスと硫酸アンモニウム、ならびにテンプレートとしてテトラプロピルアンモニウムブロミドを用い、温度 433~473 K, 反応時間が 24~72 時間の条件で ZSM-5 を水熱合成した。さらに洗浄、焼成、イオン交換を行ない表 1 に示す HZSM-5 を調製した。合成した触媒の X 線回折パターンと走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真の一例をそれぞれ図 3 (a) と図 4 に示す。X 線回折パターンから判断すると、合成した触媒がペンタシル型ゼオライトであり、SEM 写真から結晶は立方体の形をもち、結晶の大きさが均一であることがわかる。

ゼオライトの骨格はアルミニウムとケイ素そして酸素原子で構成されており、アルミニウム原子に隣接するシラノール基、または三配位のアルミニウム原子が酸点となる。そのため、ゼオライト骨格の格子点のアルミニウム原子を取り除くと酸点が消失し、逆にアルミニウムを骨格の格子点に挿入することで新たに酸点が発現する。そこで、結晶外表面にのみ酸点をもつ触媒は高シリカ ZSM-5 の結晶外表面のゼオライト骨格の格子点にアルミニウム原子を挿入することで調製できる。一方、結晶内にのみ酸点をもつ触媒は ZSM-5 の結晶外表面のゼオライト骨格の格子点のアルミニウム原子を取り除くことで得られる。それぞれの触媒調製法を以下に示す。

Table 1 Physicochemical properties of HZSM-5 zeolites used in this work

Catalyst	Si/Al ratio	Depth of crystallite $2L$ [μm]	Outer surface area a_m [m^2/kg]	Shape of crystallite
HZSM-5 (1)	25	1.9	1650	cubic
HZSM-5 (2)	65	1.3	2415	cubic
High silica HZSM-5 (1)	∞	3.4	923	cubic
High silica HZSM-5 (2)	∞	2.7	1163	cubic

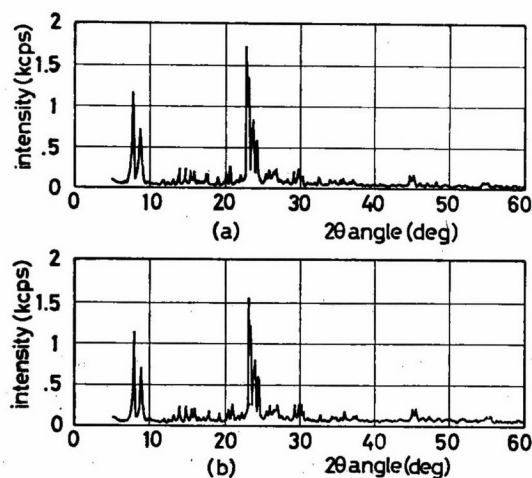


Fig. 3 X-Ray diffraction patterns

(a) : Before treatment with SiCl_4
 (b) : After treatment with SiCl_4

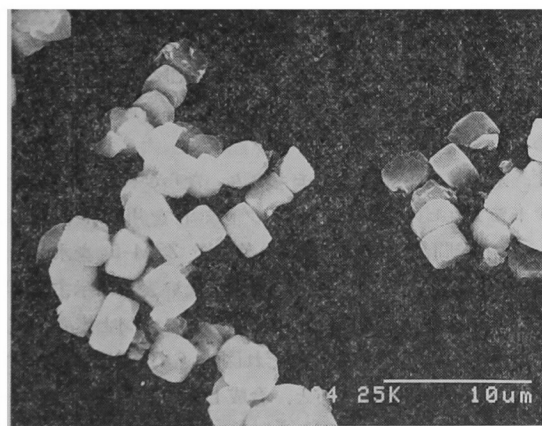
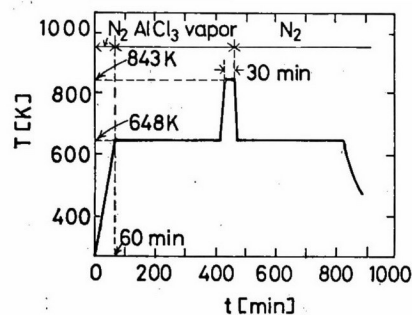


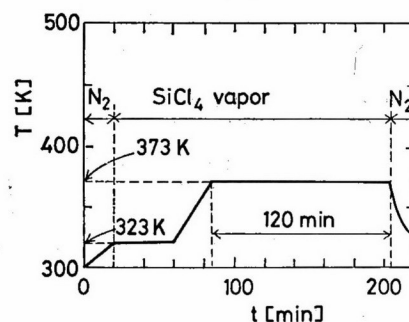
Fig. 4 SEM Photograph for the HZSM-5 catalyst

3.1 結晶外表面にのみ酸点をもつ“触媒-S”の調製

三塩化アルミニウムは低温でゼオライトの結晶外表面のシラノール基および結晶の欠陥部位と反応して、アルミニウム原子がゼオライト骨格の格子点に挿入される¹⁰⁾。その結果、酸点が発現する。三塩化アルミニウムの分子（分子径：0.58 nm）は結晶内の細孔径（約 0.55 nm）より大きいため、結晶内に入りにくい。このような理由から、ゼオライトの骨格の欠陥が少ない場合には三塩化アルミニウム処理によって、主に結晶外表面に酸点をもつ触



(a)



(b)

Fig. 5 Procedure and temperature profile used in modification of ZSM-5 zeolite

(a) : Treatment with AlCl_3
 (b) : Treatment with SiCl_4

媒が得られる。そこで、三塩化アルミニウムを高シリカ HZSM-5 と反応させて結晶外表面にのみ酸点をもつ触媒を調製した。この実験では処理温度が高すぎるとゼオライトの結晶構造が破壊される。一方、648 K 以下の低温ではアルミニウム原子がゼオライト骨格の欠陥部位やシラノール基と反応しない¹⁰⁾。そこで、種々、温度を変えて実験を行なった結果、図 5 (a) に示した処理温度および操作手順で結晶外表面にのみ酸点をもつ触媒が調製できることがわかった。

3.2 結晶内にのみ酸点をもつ“触媒-I”の調製

ゼオライト骨格中のアルミニウム原子は四塩化ケイ素によりケイ素原子に置き換えられる¹¹⁾。その結果、酸点が消失する。しかし、処理反応中に四塩化ケイ素が結晶の細孔内に侵入するのを防ぐ必要がある。A型ゼオライトを K^+ , Na^+ でイオン交換することでその細孔径をかえることができる。この方法を用いることで

10) C. C. Chang, C. T. W. Chu, J. N. Miale, R. F. Bridger, R. B. Calvert, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 8143(1984).

11) H. K. Beyer, I. M. Belenkyaja, F. Hange, M. Tielon, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **81**, 2889(1985).

ZSM-5 の細孔径の大きさを変えることを試みた。そこで、まず HZSM-5 結晶内の H^+ を H^+ よりイオン半径が大きい陽イオン (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) でイオン交換する。こうして得た一連の試料を用いて四塩化ケイ素処理を行なった。四塩化ケイ素が結晶内に侵入すれば質量の増加が起こる。熱てんびん型反応器で処理実験を行なった結果、 Rb^+ のような大きい陽イオンでイオン交換して得た試料では大きな質量増加は観察されず、この試料の細孔径が小さいため四塩化ケイ素が結晶内に侵入しないことがわかった。また、こうして得た試料を H 型にした後、結晶内に入れない大きい分子である *m*-ジイソプロピルベンゼンの接触分解反応を行なった。その結果、調製した試料は触媒活性をもたないことが判明した。これから、得られた試料は結晶外表面に酸点をもたないことがわかった。以上のことから、本研究では、まず、 Rb^+ より大きいイオン半径をもつ Cs^+ で H^+ をイオン交換した ZSM-5 触媒を得た後、図 5 (b) に示す手順および温度で四塩化ケイ素処理の実験を行なった。得られた試料は 100 mol/m^3 の HCl 溶液で洗浄後、 NH_4Cl で Cs^+ をイオン交換した。このようにして、結晶内にのみ酸点をもつ触媒を調製した。得られた試料の X 線回折を調べた結果を図 3 の (b) に示す。パターンは処理前とほとんど変わらず、処理の間にゼオライトの結晶構造が破壊されていないことがわかる。

4 結晶内拡散係数の測定

結晶内拡散係数の測定には、解析法および実験法に関していくつかの方法がある (クロマトグラフ法、重量法、定容法)⁵⁾。クロマトグラフ法では触媒を充填した吸着管のパルス応答を測定する。しかし、この方法では、キャリアガスの種類により得られる拡散係数の値が変化する。さらに、充填層内の濃度が短時間で大きく変化するため、吸着質の吸脱着にともなう温度変化が生じる。また、重量法では、吸着速度を吸着剤の重量変化として直接に測定する。しかし、吸着剤の温度が直接に測定できない。さらに、キャリアガスが存在するため浮力とガス流れによるせん断力が重量測定に影響を与える。以上のように、クロマトグラフ法と重量法では正確な拡散係数が得にくい。そこで本研究では上記のような問題がなく、正確な拡散係数が得られる定容法 (図 6)

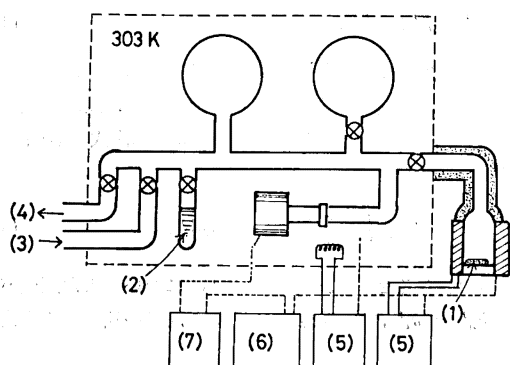


Fig. 6 Apparatus for measurement of effective intracrystalline diffusivity

- (1) : Sample, (2) : Adsorbate, (3) : Helium,
(4) : Vacuum, (5) : Heater, (6) : Recorder,
(7) : Pressure gauge

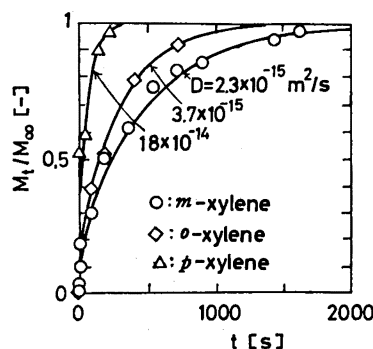


Fig. 7 Transient changes in amounts of adsorbed xylene isomers

p-xylene : equilibrium pressure = 130 Pa
 $M_\infty = 1.04 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$
 Partition factor = 129
m-xylene : 262, 1.25×10^{-2} , 76.9
o-xylene : 520, 3.82×10^{-2} , 118

でキシレンの各異性体の拡散係数を 473 から 673 K の温度範囲で測定した。測定にはトルエンのメチル化反応に活性をもたない高シリカ HZSM-5 を用いた。微量の試料 (25 から 50 mg) を 873 K で真空脱気しておいてから、既知量の吸着質の 100% 蒸気を導入し、それ以後の全圧変化をトランスデューサー付圧力センサー (Baratron type 221 A, MKS) を用いて測定した。さらに、試料を除いて同様の操作を行ない、得られる結果と試料が存在する場合に得た結果とを比較することで、吸着質を導入するときの物質移動の影響を除いた。その結果、図 7 に示すように吸着量の増加曲線を得た。図の説明文に、平衡圧 P_∞ と M_∞ 、そして分配係数 H の値を示した。異性体間で拡散係数の値が 10 倍程度異なるが、異性体の分配係数の値はほぼ同じ値をとっている。また、結晶外表面に単分子層で吸着した場合に予測される吸着量 $4 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$ よりも M_∞ は十分大きい。これらのことから吸着が結晶内部まで十分に起こっていると考えられる。結晶内拡散係数はこの増加曲線と式 (11) に示す理論式とを比較することで計算した。

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2q_n^2} \exp \left[-\frac{Dq_n^2}{L^2} t \right] \quad (11)$$

ここで

$$\alpha = V/(a_m W H L), \quad \tan q_n = -\alpha q_n \quad (12)$$

本研究では吸着熱による温度上昇を無視できるように試料の量は十分少なくし、式 (11) と式 (12) の導出条件が成立するように吸着実験中の圧力減少を 10% 以下にした。キシレンの異性体の吸着量の変化曲線から、それらの結晶内拡散係数を計算した。図 8 は結晶内拡散係数の Arrhenius のプロットを表わす。図中の●は本研究の結果を、一方、▲は Ma¹²⁾ らの実験値を表わす。彼らの値は本研究の実験値で得られる直線上に乗っている。拡散係数は $o < m < p$ -キシレンの順に大きくなるが、その差は 10 倍程度であり従来から推測されているほどにたがいに差はないことがわかる。

- (12) Y. M. Ma, T. D. Tang, L. B. Sand, L. Y. Hou, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 28, 531(1986).

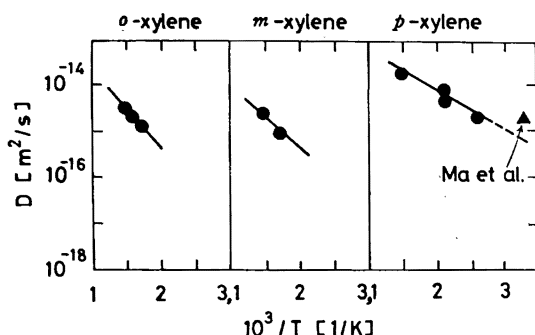


Fig. 8 Arrhenius plots for effective intracrystalline diffusivities of xylene isomers

5 酸 特 性

結晶内部と結晶外表面の酸点はそれぞれ区別し、それらの強度分布は指示薬吸着法とアンモニアの昇温脱離スペクトルの解析法により測定した^{9)~11)}。まず、結晶内・外表面の酸点を合わせた酸強度分布はアンモニアの触媒からの昇温脱離スペクトルを解析して求めた⁹⁾⁷⁾。一方、結晶外表面の酸強度分布は結晶の細孔内に入ることができない大きい分子径をもつ Hammett 指示薬を用いた指示薬吸着法によって測定した⁷⁾⁸⁾。ただし、アンモニアの昇温脱離スペクトルの測定の実験条件は以下のとおりである。キャリアガス：ヘリウム、昇温速度：1.5~11.1 K/min, W/F=0.73~3.70 kg·s/mol-He。

結晶内と外表面の酸強度分布曲線の測定結果の一例を図9に示す。活性はこれら酸強度分布に密接に関連している¹³⁾。結晶の外表面には少量の酸点が分布しているが、これらの酸点上では立体的束縛のない反応が進行するため、これらの酸点は見かけの形状選択性を大きく減少させる。それゆえに、結晶外表面の酸点の存在は無視することができない。このことについては後で言及する。

6 速度パラメーター

6.1 速度パラメーターの推定

キシレンの異性化反応とトルエンのメチル化反応は図1と2に示すように、結晶の内部と外表面で進行する。したがって、速度パラメーターを推算するために“触媒-S”と“触媒-I”を用いて、温度 673 K, メタノールの反応率 10.1~15.1% で反応実験を行なった。反応管内の触媒層高は 1~2 mm, W/F=1.21~1.39 kg·s/m³ である。

キシレンの異性体の一つを用いて異性化反応を“触媒-I”を用いて行なった。この条件下では式(9)は結晶内拡散係数を含んだ簡単な次式になる。

$$C_{out} = (C_o, C_m, C_p)_{out} T = \left[I + \frac{w}{v_0} T_2 H \right]^{-1} C_{in} \quad (13)$$

実験結果から、他の二つの異性体への異性化反応の速度パラメーターが決定できる。この種の実験と解析を残りの二つの異性体からの異性化反応についてくり返すことで結晶内部の異性化反応の速度定数(K)を求めた。結晶内部の異性化反応の場合と同様

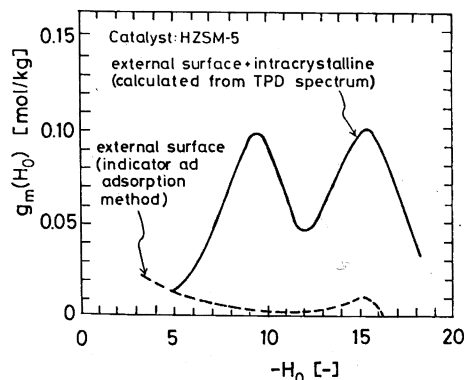


Fig. 9 Acid strength distribution curves inside and outside crystallite of HZSM-5 zeolite

の方法により、“触媒-S”を用いて結晶外表面での異性化反応の速度定数(K_s)を求めた。この場合、式(9)は次式となる。

$$C_{out} = (C_o, C_m, C_p)_{out} T = \left[I + \frac{w}{v_0} K_s H \right]^{-1} C_{in} \quad (14)$$

結晶内部と外表面での異性化反応の速度パラメーターを用いることで、式(9)に現われる速度パラメーターの行列はメチル化反応の行列(k)を除いてすべて推算される。トルエンのメチル化反応は“触媒-I”を用いて行なった。この場合、式(9)は次式となる。

$$C_{out} = (C_o, C_m, C_p)_{out} T = \left[I + \frac{w}{v_0} T_2 H \right]^{-1} \times \left[C_{in} + \frac{w}{v_0} T_1 k C_A \right] \quad (15)$$

メチル化反応の速度パラメーター k は式(15)を用いて実験結果から計算した。

6.2 速度パラメーターと酸強度分布との対応関係

こうして得られる速度パラメーターは触媒の酸特性と密接に関連している¹⁴⁾。いま、図2のトルエンのメチル化反応の速度ベクトル k が

$$k = (k_o, k_m, k_p)^T = k' k' = k' (k'_o, k'_m, k'_p)^T \quad (16)$$

$$k'_o + k'_m + k'_p = 1 \quad (17)$$

で表わせると仮定する。 k'_o, k'_m と k'_p の比は、活性点の種類と活性点回りの細孔構造に影響される。一方、 k' は速度定数の大きさを代表し、その値は酸強度分布 $g_m(H_0)$ に次式で関係づけられる¹²⁾。

$$k' = \beta \int_{H_{0,min}}^{H_{0,max}} \gamma^{H_0} g_m(H_0) dH_0 \quad (18)$$

酸特性の異なる2種の触媒(hとl)について得た速度パラメーター k'_h と k'_l に式(18)を適用し、両者の比をとると次式を得る。

$$\frac{k'_h}{k'_l} = \frac{\int_{H_{0,min}}^{H_{0,max}} \gamma^{H_0} g_{m,h}(H_0) dH_0}{\int_{H_{0,min}}^{H_{0,max}} \gamma^{H_0} g_{m,l}(H_0) dH_0} \quad (19)$$

13) K. Hashimoto, T. Masuda, N. Kitano, *Appl. Catal.*, **22**, 147(1986).

14) Y. Yoneda, *J. Catal.*, **9**, 51(1967).

Table 2 Values of parameters β and γ for the rate constants k' , K' and K_s'

	Hk'	K'	K_s'
$\beta \left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right]$	1.85×10^{-2}	2.81×10^{-4}	2.27×10^{-5}
$\gamma [-]$	0.840	0.840	0.788

酸強度分布曲線, $g_{m,i}(H_0)$ と速度パラメーター, k'_i ($i=h,l$) を式 (19) に代入することで γ の値が得られる。この値を式 (18) に代入して β の値が求められる。このようにして得た β と γ の値を式 (18) に代入することで, 式 (16) と式 (18) から任意の酸強度分布, $g_m(H_0)$ をもつ ZSM-5 ゼオライト触媒の速度ベクトル k が推算できる。キシレンの異性化反応についても同様にして

$$K = K'K', \quad K_s = K_s'K_s' \quad (20)$$

ただし, K' と K_s' は対角要素の和 (トレース) が 1 となるように規格化した行列である。 K' , K_s' は k' と同様, 式 (18) を用いて酸強度分布と関係づけられる。 k' , K' , K_s' について得られた β と γ の値を表 2 に, k' , K' , K_s' を式 (21) に示す。 k' については, メタノールの分配係数を乗じた形で β の値を示した。

$$k' = (0.212, 0.251, 0.538) [-]$$

$$K' = \begin{pmatrix} 0.994 & -5.05 \times 10^{-4} & -3.01 \times 10^{-3} \\ -0.337 & 1.03 \times 10^{-3} & -2.13 \times 10^{-3} \\ -0.657 & -8.25 \times 10^{-4} & 5.14 \times 10^{-3} \end{pmatrix} [-]$$

$$K_s' = \begin{pmatrix} 0.811 & -9 \times 10^{-4} & -7.27 \times 10^{-3} \\ -0.408 & 0.182 & -9 \times 10^{-5} \\ -0.403 & -0.181 & 7.36 \times 10^{-3} \end{pmatrix} [-] \quad (21)$$

表 2 のパラメーターと式 (18) および式 (21) を用いることで, 酸強度分布から速度パラメーター k , K , K_s を推算できる。これらの値と結晶内拡散係数の値を式 (9) に代入することで結晶内部と外表面に酸点をもつ触媒の見かけの形状選択性を予測することができる。計算したキシレン異性体のモル分率と実験値との比較の一例を図 10 に示す。両者の間には良好な一致が見られる。

7 触媒調製の指針

見かけの形状選択性は結晶内・外表面の酸強度分布と結晶内拡散などの種々の要因に影響を受ける。そこで, ここでは提出したモデルを用いて, 結晶内・外表面の酸特性と結晶径が選択性に与える影響を調べてみる。そして, この結果を用いて高い形状選択性をもつ HZSM-5 ゼオライトの触媒調製について考察する。

結晶外表面の酸点量と結晶内部の酸点量の比, ϕ (式 (22)) が増加するとパラ異性体への選択率が減少する。

$$\phi = \frac{\text{結晶外表面の酸点量}}{\text{結晶内の酸点量}} \quad (22)$$

一方, 結晶の大きさが増加するとその選択性は増加する。本モデルにより, これら二つの量がパラ異性体への選択率に与える影響を計算した結果を図 11 に示す。図中の, 曲線はパラ異性体への初期微分選択率の等しい値を与える ϕ と L の値の組み合わせの

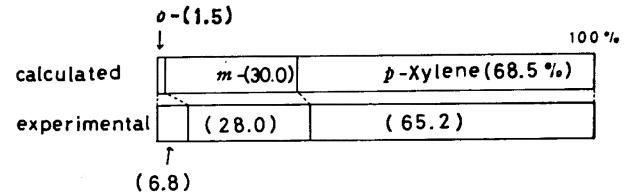
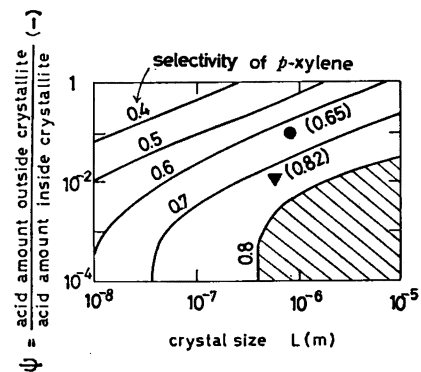


Fig. 10 Comparison of calculated shape selectivity with experimental data

Fig. 11 Dependence of selectivity of *p*-xylene on crystal size and ratio of acid amount outside crystallite to that inside crystallite

点を結んで得た曲線である (等値線)。本実験の微分反応の条件では, パラ異性体への選択率の最大値と最小値はそれぞれ 80 と 40% である。図中の斜線で示した領域は最大の選択率, 80% を与える領域である。図中の ● と ▲ 印は二つの HZSM-5 について測定した選択率の値を表わす。括弧内の数字は見かけの選択率を表わす。これらの値は本モデルから予測された値とよく一致していることがわかる。▲ で表わされる触媒の選択率は最高値 (80%) に近いことを示している。他の触媒 (●) の選択率は最高値より小さい。しかし, 図から, ϕ の値を減少する, つまり, 結晶外表面の酸点数を減少させることで選択率を改善することができる。このようにして, 図 11 に示した線図は高い形状選択性をもつ HZSM-5 ゼオライト触媒の調製の指針を与える。

8 結 論

(1) HZSM-5 ゼオライトの結晶内のキシレン異性体の拡散係数を 473~673 K の高温下で直接測定した。*p*-, *m*- および *o*-キシレンの拡散係数の比はおおよそ 10:1:1 であった。

(2) 結晶内拡散係数と結晶内・外表面の酸強度分布を考慮して, HZSM-5 の初期微分選択率を表現する数学モデルを提出した。

(3) 結晶の大きさと結晶外表面の酸点の結晶内部に対する相対的な値をそれぞれ横軸と縦軸にしてパラ異性体への選択率の等値線を描いた線図を提出した。この図は高い形状選択性をもつ HZSM-5 触媒の調製法の指針を与える。