

Title	ゼオライトZSM-5の改質実験
Author(s)	上田, 智; 小泉, 光恵
Citation	大阪大学低温センターだより. 1984, 47, p. 1-4
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/4604">https://hdl.handle.net/11094/4604</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## ゼオライトZSM-5の改質実験

産業科学研究所 上田 智, 小泉光恵 (吹田 3537)

ゼオライトは、一般に  $(M^I, M_{1/2}^{II})_m (Al_m Si_n O_2(m+n)) \cdot x H_2 O$  ( $n \geq m$ ;  $M^I, M^{II}$  は主に  $Na^+, K^+, Ca^{2+}$ ) で表わされる含水アルミノケイ酸塩であり、 $AlO_4$  と  $SiO_4$  四面体の頂点共有によって無限に連絡した3次元骨格構造から成る。構造的特徴として、構造内にさまざまな大きさの空洞(最大径約1.3 nm)や孔路(最大口径約0.85 nm)とよばれる“あき間”のあることであり、このあき間にMイオンや $H_2O$ が存在する。このようなマイクロの結晶質多孔体であるため、イオン交換、吸着、分子ふるい、触媒などの諸機能をもっている。本稿は触媒能に関連したものである。なお天然ゼオライトは約40種、合成ゼオライトは100種以上ある。

ゼオライトはイオン交換によりH型に変換すると、骨格構造の $AlO_4$ 四面体近傍に $AlO_4-H$ の結合が生じ、固体酸(Brønsted酸)としての触媒能が発現する。しかしシリカ・アルミナ触媒などと異なるところは、酸点、すなわち触媒活性点が粒子の表面だけでなく、構造内の空洞や孔路にも存在するという点である。しかも前者の占める割合は、(結晶)粒子の大きさで異なるが、通常数%以内に過ぎないので、触媒反応の場合は主として構造内である。このため、ゼオライトの細孔の口径と形状に支配されて、生成分子が選択される、すなわち分子形状選択効果を伴うのが特徴である。

ゼオライトZSM-5\*は、細孔口径0.15~0.58 nmの孔路をもち、単位格子の組成は $Na_m (Al_m Si_{96-m} O_{192}) \cdot \sim 16 H_2 O$  ( $m < 27$ )である。<sup>1)</sup>これはMobil Oil社によって1968年に開発された高シリカゼオライトの一種であるが、1976年に同社がこれを触媒にメタノールからガソリンの合成反応を発表したのを契機に、<sup>2)</sup>折りからの国際的原油問題も絡んで、国内外の触媒化学や結晶化学の研究者によってにわかに脚光を浴びることとなった。

メタノールから炭化水素への触媒反応において、ZSM-5が他のゼオライトよりも優れているところは、選択性が高いこと、cokingによる劣化が少ないこと、活性状態が長時間持続することである。同様の反応で知られている鉄、コバルトなどの金属触媒を使うFischer-Tropsch法に比べても、選択性に優れている。このようなことから、ZSM-5に比適するか、あるいはさらに高性能のゼオライト種の合成研究が現在盛況である。しかし未だにその報告例はない(但し類似構造のものにZSM-11がある)。したがって、この種の合成研究では、ZSM-5の組成の変換による改質、すなわちZSM-5類似構造の非アルミノケイ酸塩の合成実験が主流となっている。

AlやSiに似たイオン半径や化学的性質をもつ元素は幾つかある。ケイ酸塩鉱物にみられる同形イオン置換から推すと、Be, B, Ga, Cr, Fe, Ti, Pなどがある。もちろんこれらの元素が全てAlまたはSiを完全に置換できるわけではなく、少量である場合が多い。

\* : 斜方晶系, Pnma,  $a = 2.01 \text{ nm}$ ,  $b = 1.99 \text{ nm}$ ,  $c = 1.34 \text{ nm}$

筆者らは、ソーダライトと同形構造の鉱物であるヘルバイトやタグチュパイイトに注目し、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 系でホウフッ石とジスモンドフッ石類似構造の化合物を既に合成した<sup>3)</sup>。この場合、Beは $\text{BeO}_4$ 四面体を形成し、 $\text{SiO}_4$ 四面体とともに3次元骨格構造を形成するが、BeはSiとAlに比べイオン半径が小さいので、同一構造のアルミノケイ酸塩に比べると格子定数は減少する。またBeは2価イオンであるため、イオン交換量はAlに比べて2倍になる。したがって触媒活性点は $\text{BeO}_4$ 四面体近傍に2つ生成することになる。以上の観点からZSM-5類似構造のペリロケイ酸塩を合成し、触媒能を調べるのが目的である。

通常、ゼオライトは非晶質固体(固相ゲル)と水溶液が共存する不均一系において晶出する。そのため不純物の混入を伴うことがある。しかし、筆者らはこれまでにゼオライトの結晶化機構の研究を通して、非晶質固体の共存しない均一系での晶出条件を明らかにし、結晶粒子径の制御も可能な高純度試料の合成法を確立した。<sup>4)</sup> ペリロケイ酸塩はこの手法に準拠して合成した。出発物質の組成は $\text{Na}_2\text{O}-\text{TPA}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系であり、合成条件は100℃、大気圧下であった(TPA: tetra-*n*-propylammonium)。

表1. Unit cell contents of H-type samples

Sample	Na	H	Al	Be	Si	O	H <sub>2</sub> O
Z-1	0.08	0.61	0.69	—	95.31	192	9.3
Z-2	0.05	2.00	2.05*	—	93.95	192	9.6
B-1	0.15	6.12	0.04	3.13	92.83	192	4.6
B-2	0.18	25.35	0.05	12.74	83.21	192	3.4
A-1	0.11	1.91	0.86	0.58	94.56	192	5.3
A-2	0.29	4.06	0.97	1.69	93.34	192	8.2
A-3	0.27	6.22	1.13	2.68	92.19	192	7.4

\*: alumina was added to the initial gel.

触媒実験に供した試料の分析結果を表1に示す。ZSM-5の触媒活性は少量のAl含量で大幅に変わるので、出発物質調整に使うシリカ源中の不純物としてのAl含量が問題になる。コロイダルシリカゾルを使うと、単位格子当りの四面体 site 96のうちAlが0.6~1.1を占める(Z-1, A-1, 2, 3)。しかし濃塩酸で脱アルミニウムしたシリカゲルを使うと0.05以下のAlに抑制できた(B-1, 2)。Al含量を考慮すると、試料Z-1, 2はアルミノケイ酸塩、B-1, 2はペリロケイ酸塩、A-1, 2, 3はアルミノペリロケイ酸塩に分類できる。

触媒実験は、固定床式常圧流通装置を用いて行ない、その結果を表2に示す。アルミノケイ酸塩による炭化水素生成分布は、従来の報告例にほぼ一致しており、conversionも100%に近い。そこでこ

表 2. Conversion of methanol to hydrocarbons (wt. %)

Catalyst	Z-1	Z-2	B-1	B-2	A-1	A-2	A-3
Conversion	99.9	99.9	1.9	34.0	99.8	97.9	99.7
Aliphatics	61.2	63.0	?	?	79.3	88.7	80.9
C <sub>1</sub>	0.1	0.2	1.2	0.8	0.2	0.5	1.7
C <sub>2</sub>	1.3	9.3	7.1	1.1	2.3	10.5	13.9
C <sub>3</sub>	3.7	18.2	0.0	0.0	4.7	0.0	4.5
C <sub>4</sub>	23.4	16.7	11.7	14.2	53.3	67.4	49.8
C <sub>5</sub>	12.4	7.7			6.3	7.0	3.7
C <sub>6</sub>	12.5	6.7	↑	↑	6.8	1.4	3.2
C <sub>7</sub>	4.9	1.9	n. d.	n. d.	3.0	0.9	1.9
C <sub>8</sub>	1.5	0.5			1.6	0.7	1.3
C <sub>9+</sub>	1.4	1.8	↓	↓	1.1	0.3	0.9
Aromatics	38.8	37.0	?	?	20.7	11.3	19.1
A <sub>6</sub>	1.8	1.1			1.0	0.6	0.9
A <sub>7</sub>	6.2	6.6	↑	↑	2.5	2.6	3.3
A <sub>8</sub>	16.1	14.8	n. d.	n. d.	8.1	5.3	9.4
A <sub>9</sub>	12.4	11.3			7.5	2.5	5.0
A <sub>10</sub>	2.3	3.2	↓	↓	1.6	0.3	0.5

Temperature : 350 °C, time : 5 hr, a space velocity of methanol : 33.9 g-cat. hr · mol<sup>-1</sup>, carrier gas (N<sub>2</sub>) : 4.99 mmol · hr<sup>-1</sup>.

の結果を基準に選び、他を比較すると、ベリロケイ酸塩による conversion はかなり低く、生成物の一部を除き定量できないほどであった。しかしアルミノベリロケイ酸では高い conversion を示し、98%以上に達した。それ故、触媒活性が十分に発現するためには、適当量の Al が必要であるといえる。またそのような条件のときに初めて Be による反応への影響が顕著に現われる。すなわち Be 含量の増加に伴ない、(1)C<sub>2</sub> (ethane, ethylene) と C<sub>4</sub> (n(i)-butane, i(1)-butene etc.) の選択性が著しく高まり、(2)脂肪族 (C<sub>n</sub>) の総量は芳香族 (A<sub>n</sub>) のそれよりも増大する傾向があり、(3)生成物分布は C<sub>n</sub>, A<sub>n</sub>ともに炭素数の少ない炭化水素側へ移行する傾向がある。

表 3 に試料と生成物の異性体比との関係を示す。Z-1, 2の結果と比較すると、Be 含量の増加に伴ない C<sub>4</sub>~C<sub>6</sub>のいずれも直鎖体の生成が増大し、分岐体の選択性が低下する (A-1 の C<sub>6</sub> は例外)。しかし xylene の場合には、ほぼ一定した値である。xylene の生成はその分子径から推して孔径の大きい強く依存すると考えられる。つまり Be の置換量が増しても細孔径を大きく変えることはないからである。

表 3. Product selectivity

Catalyst	Z-1	Z-2	A-1	A-2	A-3
$i-C_4 / n-C_4$	1.4	1.0	1.1	0.5	0.4
$i-C_5 / n-C_5$	4.0	5.9	4.4	3.7	3.4
$i-C_6 / n-C_6$	5.3	9.9	2.3.5	1.4	1.1
( $m$ -xylene + $p$ -xylene) / $o$ -xylene	3.4	3.7	3.8	3.0	4.1

このように骨格構造を Be で置換することによって触媒特性を変え得るが、メタノールから炭化水素への反応過程は非常に複雑であり、未だに定説がないため、Be による反応への直接の効果は不明のままである。これは今後に残された重要な研究課題である。

### 参 考 文 献

- 1) G.T. Kokotailo *et al.*, Nature **272**, 437 (1978).
- 2) S.L. Meisel *et al.*, Chemtech. **6**, 86 (1976).
- 3) S. Ueda and M. Koizumi, Adv. Chem. Ser. **101**, 135 (1971); Nature **238**, 139 (1972).
- 4) S. Ueda *et al.*, Am. Mineral. **64**, 172 (1979); Am. Mineral. **65**, 1012 (1980).