

脱アルミモルデナイトの酸特性および触媒活性

Acidic and Catalytic Properties of Aluminum-Deficient Mordenites

増田立男*・庄司佳代子*・谷口人文*

Tatsuo MASUDA, Kayoko SYOJI, Hitofumi TANIGUCHI,

堤和男*・高橋浩*

Kazuo TSUTSUMI and Hiroshi TAKAHASHI

1. はじめに

モルデナイトはシリカ四面体とアルミ四面体が、3次元網目構造をとった結晶性アルミノシリケートである。¹⁾ 工業的には、交換性カチオンとして存在するNaイオンをプロトンと交換したH型モルデナイト、さらに耐酸性に優れることから鉱酸によりアルミ抽出を行った脱アルミモルデナイトが、強酸点を有した固体酸触媒として広く用いられている。モルデナイトの固体酸量測定において通常のアミン滴定法²⁾では、その細孔径が小さいため拡散の影響が強く、測定は困難である。これまでの酸特性の研究は、赤外法によるルイス酸、ブレンシュテッド酸の存在の確認³⁾、酸量として高温での残存吸着アンモニア量から推定⁴⁾されているにとどまり、その詳細な酸強度分布に関する報告はなされていない。しかしモルデナイトにおける特長的な酸特性の研究は、固体酸触媒設計に関して重要な意義を有するものと思われる。

本報では、固体酸触媒として重要な脱アルミモルデナイトの酸特性をNH₃ガス吸着熱より調べ、さらに触媒活性と関連づけたので報告する。

2. 実験

Na型モルデナイト(NaM)は触媒化成工業(株)より得た。脱アルミモルデナイト(HM)は、NaMを出発原料とし、各種濃度の塩酸水溶液より50°C~70°Cで脱アルミを行い、イオン交換水により塩素イオンが検出されなくなるまで洗浄、その後空气中で乾燥させ得た。脱アルミ過程は同時にNaイオンのプロトンとの交換も伴った。各試料の化学組成値を表1に示した。

吸着ピリジンの赤外吸収スペクトルは、真空系と連結された*in situ*セルを用いた透過法により測定した。試料は、10⁻⁵ Torr下、400°Cで4時間の加熱脱気処理を行った後測定に供した。

NH₃ガスの微分吸着熱は、(株)東京理工製ガス吸着熱

表1 NaM および脱アルミモルデナイトの表面積および化学組成値。

	a) L.O.I./%	b) S/m ² . g ⁻¹	c) Na ₂ O	c) Al ₂ O ₃	c) SiO ₂
NaM	13.39	—	7.54	12.42	79.12
HM-16 ^{d)} (0.2N) ^{e)}	12.97	—	1.88	9.24	88.67
HM-38 (0.5N)	15.97	433	0.48	4.31	93.52
HM-45 (8.0N)	10.97	—	0.17	3.64	96.25
HM-47 (5.0N)	16.32	—	—	3.47	95.93
HM-59 (5.0N)	14.22	—	—	2.81	97.36

a) loss on ignition b) surface area c) dry base wt%
d) SiO₂/Al₂O₃ mole ratio e) HCl concentration

測定装置を用い測定した。⁵⁾ 試料はすべて400°C、10⁻⁵ Torr 5時間の脱気処理を行った。測定温度は25°Cである。

キュメン分解およびトルエン不均化反応活性は、パルス反応装置を用い測定した。キュメン分解活性は、試料20mgを130mgの非活性石英砂により希釈し、Heガス流速60cm³/minで400°C、4時間の前処理を行った後、反応温度300°C、He流速60cm³/minで測定した。トルエン不均化反応は、試料150mgをキュメン分解反応と同様の前処理を行い、反応温度400°C、He流速30cm³/minで測定した。反応生成物の分析はガスクロマトグラフにより行った。⁶⁾

3. 結果と考察

3.1 吸着ピリジンの赤外吸収スペクトル

固体酸の酸性質を特性化する場合酸量、酸強度に加えてその酸点がブレンシュテッド酸(B酸)かルイス酸(L酸)かを区別することが必要である。図1に脱アルミモルデナイトへの吸着ピリジンの赤外スペクトルを示した。いずれも室温でピリジンを飽和吸着させ、さらに150°Cで1時間脱気した後、25°Cで測定した。1450cm⁻¹はL酸点、1545cm⁻¹はB酸点に関与した吸着ピリジンの吸収帯である。各吸収帯の吸光係数を等しいとすると、脱アルミモルデナイトの酸点はほとんどB酸であり、特にHM-59ではL酸点はわずかであった。

*東京大学生産技術研究所 第4部

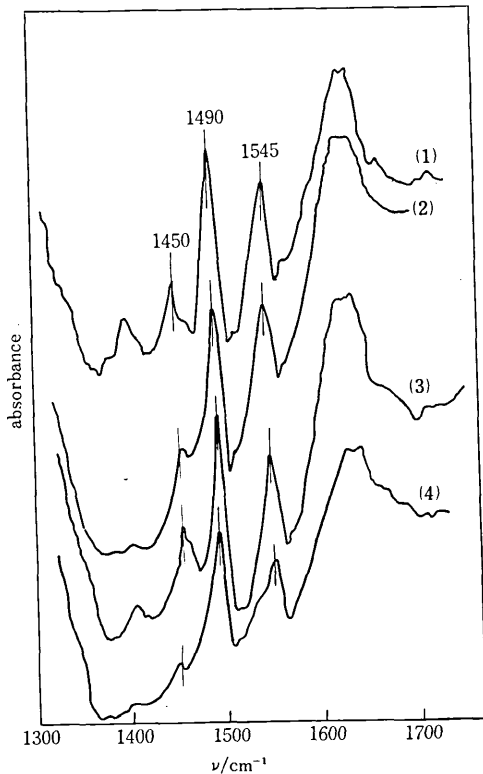


図1 吸着ピリジンの赤外吸収スペクトル
(1) HM-38 (2) HM-45 (3) HM-47 (4) HM-59

3.2 アンモニアガス微分吸着熱および酸強度分布

各試料におけるNH₃ガス微分吸着熱および酸強度分布をそれぞれ図2, 図3に示した。図2において縦軸は吸着熱(q), 横軸はNH₃吸着量(V)である。NaMの初期吸着熱は約90kJ/molであり, さらに吸着量0.2mmol/g以上では70~80kJ/molのほぼ均一な吸着熱を与えた。一方脱アルミモルデナイトにおける初期吸着熱はいずれも140kJ/mol以上であり, 各試料とも120~125kJ/molにステップを与えた。さらにHM-45, 59以外, 約100kJ/molに他のステップを与え80kJ/mol以下はゆるやかに減少した。HM-45, 59では, 120kJ/molから80kJ/molまで吸着熱は急速に減少し, その領域における吸着サイト数が少ないことを示している。各試料の酸強度分布における約125kJ/molの極大は, 無定形シリカアルミナ, HYゼオライトと比べ10~20kJ/mol高い値であり⁹⁾, これはモルデナイトに特有な結晶構造に起因したものである。

3.3 キュメンおよびトルエン転化活性

脱アルミモルデナイトの炭化水素分解反応活性とSi/Al比の関連性については多くの研究がなされている。Topchievaら⁷⁾は, Si/Al比18でキュメン分解活性が

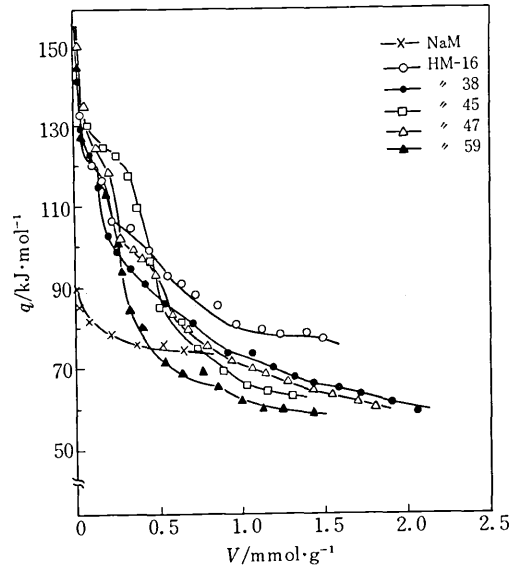


図2 モルデナイトへのNH₃ガス微分吸着熱 (25°C)

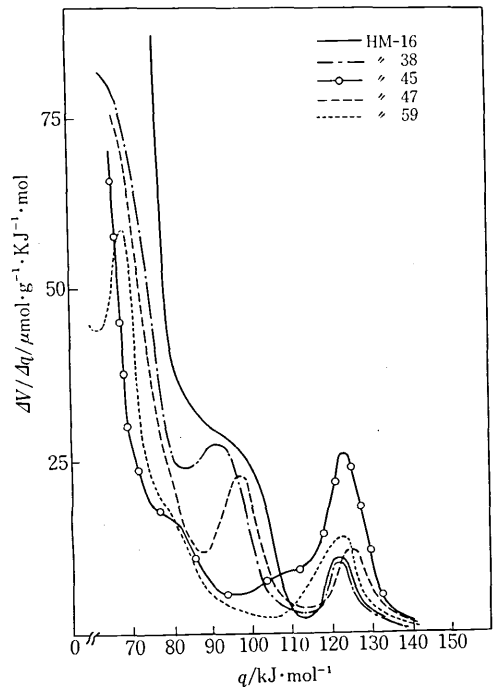
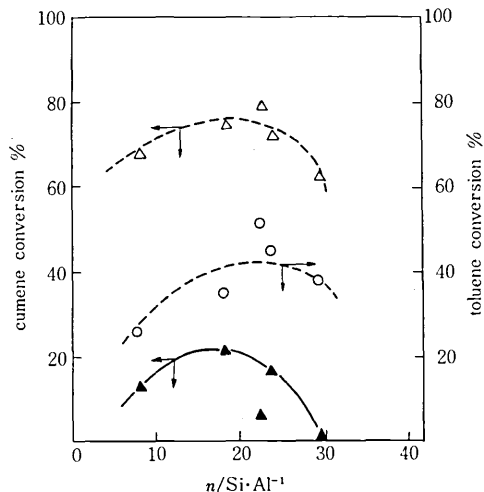


図3 脱アルミモルデナイトの酸強度分布

最大になることを示し, またEberlyら⁸⁾はSi/Al比64までキュメン分解活性は増加すると報告し, このような脱アルミに伴う活性の増加を拡散抵抗の減少によるとした。

図4に各試料のSi/Al比に対するキュメン分解, トルエン不均化活性をプロットした。いずれもB酸により促



—△—: キュメンパルス量 10 μ l
 —▲—: キュメンパルス量 180 μ l の後の分解活性
 —○—: トルエンパルス量 4 μ l

図4 Si/Al 比に対するキュメン分解およびトルエン不均化活性の変化

進される反応であり、キュメン分解反応におけるパルス量 10 μ l での活性は Si/Al 比約 20 まで増加し、以後脱アルミが進むにつれ減少した。脱アルミに伴う活性の上昇は、Na イオンのプロトンとの交換に加え、細孔中の無定形物質の除去が行われ、モルデナイト孔路への反応物質の拡散抵抗が減少した結果であり、またさらに脱アルミが進行すると Al 上の酸点が減少し活性を低下させると考えられる。一方キュメンパルス量 180 μ l での転化率は、HM-59 で零に近くさらに HM-45 でも触媒劣化が著しかった。これは図3の酸強度分布から HM-45、59 では非常に強い酸点である NH₃ 吸着熱 120~130 kJ/mol の吸着熱を与える酸点が多く、一方それ以外の 120~80 kJ/mol の吸着熱を与える酸点数が他の試料と比較して少ないため、分解反応に伴うかなりの“コーク”の生成が生じているためと思われる。

トルエン不均化反応活性は HM-45 で最も高くまたパルス量の増大に伴う活性低下は少なかったが、Si/Al 比に対する活性の明確な相関は得られなかった。

3.4 固体酸量と活性

固体酸触媒特にシリカアルミナの酸量と炭化水素分解反応活性については古くから研究されている。⁹⁾ 表2に固体酸量、Al 原子数および酸量/Al 比を示した。酸量として 80 kJ/mol 以上の吸着熱を与える NH₃ 吸着量で与えた。以下に脱アルミ機構を示す。

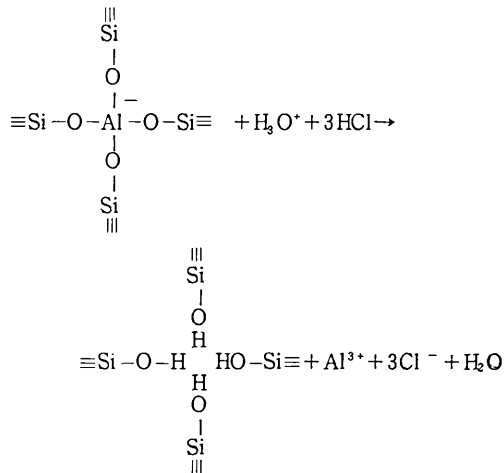


表2 脱アルミモルデナイトの酸量、Al 含量および酸量/Al 比

	HM-16	HM-38	HM-45	HM-47	HM-59
acidity (V _a /mmol·g ⁻¹) ^{a)}	1.13	0.88	0.72	0.79	0.50
Al content (n _{Al} /10 ⁻³ g·atom·g ⁻¹) ^{a)}	1.81	0.84	0.71	0.68	0.55
V _a /n _{Al} (mol/g·atom)	0.62	1.04	1.00	1.16	0.91

a) Dry catalyst bases

表2で HM-16 以外、酸量と Al 原子数はほぼ 1 : 1 の対応を与え、これは脱アルミ過程で生成する水酸基は活性サイトになり得ず、また結晶中のアルミニウムが酸点生成に起因していることを示唆している。

図5、図6にキュメン分解およびトルエン不均化反応における活性と酸量の関係をそれぞれプロットした。炭化水素転化反応に対する有効酸強度は各反応により異なるものであり、NH₃ ガス吸着熱と活性の対応を行った結果、キュメン分解反応において吸着熱 80 kJ/mol 以上の酸サイト数と、またトルエン不均化反応で吸着熱 100 kJ/mol 以上の酸サイト数と良い相関を示すことがわかった。これはトルエン不均化がキュメン分解反応より強酸点で促進されるという従来⁴⁾の結果と一致する。

HM-16 は比較的高い酸量を与えたにもかかわらず、いずれの反応においても低活性であった。これは表1より明らかのように、プロトンと比べて約 10 倍のイオン半径を有する残存 Na イオンが多く、したがって Na イオンによる反応物質の活性サイトへの拡散阻害が影響した結果と思われる。

以上脱アルミモルデナイトは他の固体酸触媒と比べて強酸点を有し、また B 酸点が支配的であった。脱アルミの進んだ試料では、結晶中の Al 原子数と 80 kJ/mol 以上の吸着熱を与える NH₃ 吸着サイト数は一致し、これからモルデナイト中の Al が酸点生成に起因し、さらに低

研究速報

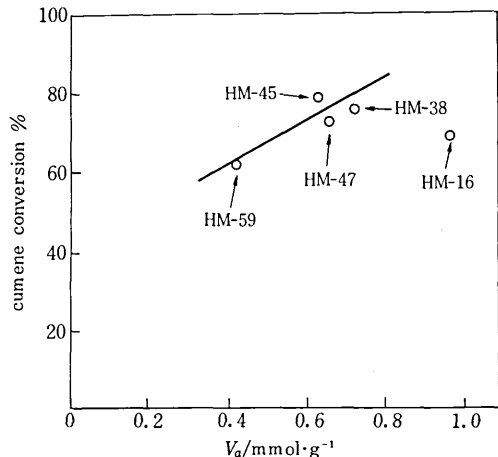


図5 酸量対キュメン分解反応活性

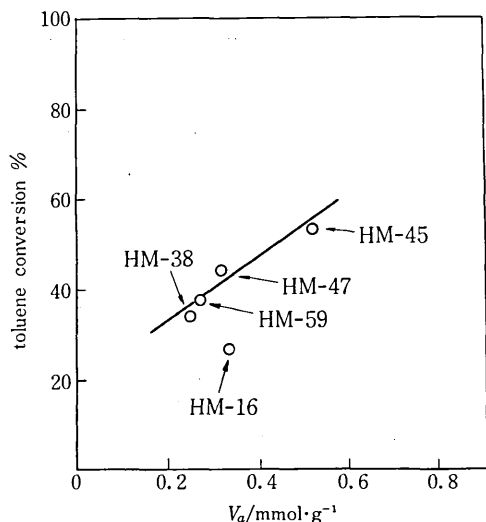


図6 酸量対トルエン不均化反応活性

被覆領域では、酸点と吸着NH₃は1:1に対応することが予想される。脱アルミの低いモルデナイトでは、残存する無定形物質またはNaイオンによる反応物質の拡散阻害により、その活性を固体酸特性から解釈し得ないが一方脱アルミの進行した試料では、酸量、酸強度分布と活性の良い相関が得られた。キュメン分解反応では、NH₃吸着熱80~120 kJ/molの酸強度を有する酸点が有効であり、120~150 kJ/molの強酸点の存在は、触媒の失活を促進した。トルエン不均化反応は、吸着熱100 kJ/mol以上の酸点により有効に促進され、この結果は100 kJ/mol以上の強酸点の少ないHYゼオライトの低いトルエン不均化活性¹⁰⁾を説明している。(1979年4月13日受理)

文 献

- 1) W. M. Meier, Z. Kristallogr., 115, 439 (1961).
- 2) H. A. Benesi, J. Phys. Chem., 61, 970 (1957).
- 3) T. Yashima, N. Hara, J. Catal., 27, 329 (1972).
- 4) H. A. Benesi, J. Catal., 8, 368 (1967).
- 5) T. Masuda et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 1965 (1978).
- 6) T. Masuda et al., J. Japan Petrol. Inst., 22, 67 (1979).
- 7) K. V. Topchieva et al., Int. Congr. Catal., 4th, Moscow, 1968.
- 8) P. E. Eberley et al., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 3, 335 (1970).
- 9) For example, O. Johnson, J. Phys. Chem., 59, 769 (1955).
- 10) T. Masuda et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., in press.