

# ゼオライト触媒によるキュメン分解反応

Cumene Cracking Activity of Zeolite Catalyst

## —II. シリカ/アルミナモル比の効果—

—II. Effect of Silica/Alumina Mole Ratio—

堤 和 男\* 高 橋 浩\*

Kazuo TSUTSUMI and Hiroshi TAKAHASHI

### 緒 言

ゼオライト触媒の活性は、ゼオライトの構造、シリカ/アルミナモル比、イオン種、イオン存在量により、その本質が異なり、選択性も異なることが知られている。

本研究では、キュメン分解反応に対する触媒活性を、Ca, NH<sub>4</sub> 形ゼオライトを用いて、シリカ/アルミナモル比の影響、前処理温度の影響を調べた。

### 実 験

用いたゼオライトは、前報<sup>1)</sup>と同一である。触媒活性の測定は前報<sup>2)</sup>と同様である。触媒は、すべてペレット(28~60 メッシュ) 60 mg を用いた。前処理温度は 350 °C から 850 °C まで 100 °C 間隔で行なった。

### 結 果

450 °C で前処理を行なった Ca-ゼオライトについて、シリカ/アルミナモル比とキュメン転化率の相関性を図 1 に示す。シリカ/アルミナモル比が高くなると触媒活性は増大し、Ca-Y<sub>4.6</sub> が最大活性を与える。450 °C で前処理を行なった NH<sub>4</sub>-ゼオライトについて同様な測定を行なうと図 2 のようになる。Ca 形と同様にシリカ/アルミナモル比の高い程活性が高く、総体的に Ca 形より

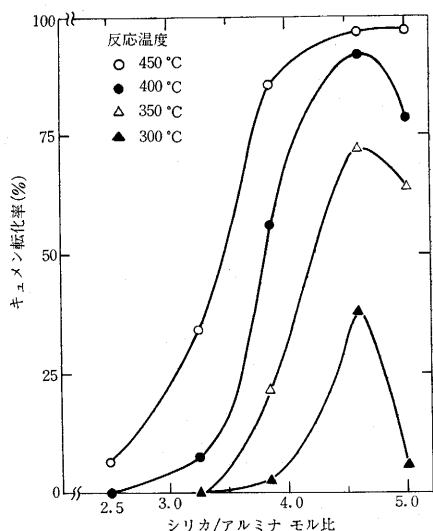


図 1 Ca-ゼオライトの触媒活性

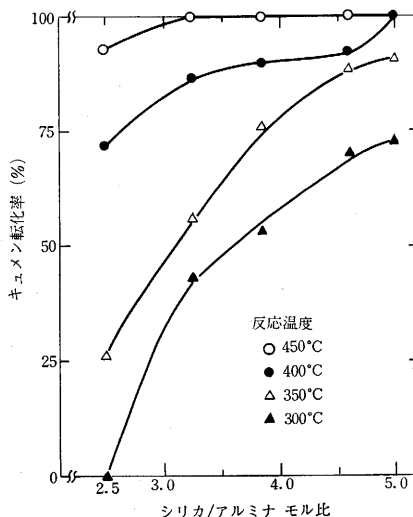


図 2 NH<sub>4</sub>-ゼオライトの触媒活性

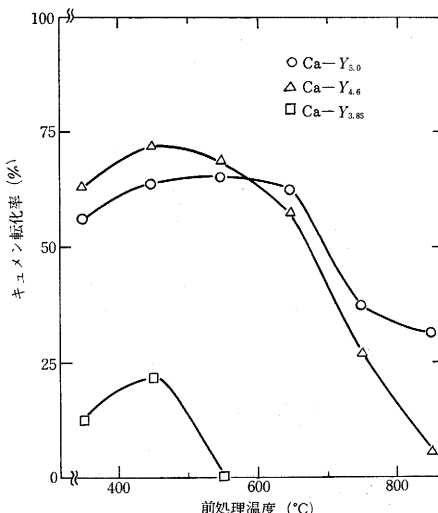


図 3 Ca-ゼオライトの触媒活性 (反応温度 350 °C)

は活性である。Ca-ゼオライトの前処理温度変化に対する触媒活性の変化を反応温度 350 °C で測定すると図 3 のようになる。Ca-Y<sub>3.85</sub>, Ca-Y<sub>4.6</sub> は 450 °C, Ca-Y<sub>5.0</sub> は 550 °C の前処理で最大活性を示し、さらに高温にすると活性が低下する。Ca-Y<sub>5.0</sub> は 850 °C でもなお活性を有

\* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

研究速報

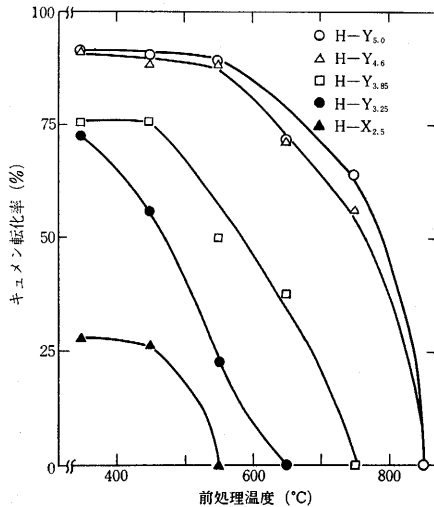


図4 NH<sub>4</sub>-ゼオライトの触媒活性 (反応温度 350°C)

する。NH<sub>4</sub>-ゼオライトで同様の測定を行なうと図4のように、H-X<sub>2.5</sub>、H-Y<sub>3.25</sub>では350°Cでの前処理が最大活性で、シリカ/アルミナモル比3.85以上のゼオライトでは350~450°Cはほぼ同じ活性となり、それ以上の温度にすると急激に活性が低下する。

考 察

Ca-ゼオライトのキュメン分解反応への触媒能は表面の電場により誘起されるプロトンに寄因するものと思われる。シリカ/アルミナモル比が高くなるにつれて活性が増大するのは電場の強さがより強いことを示す。これは浸漬熱測定により求めた電場の強さの値の変化に一致している<sup>3)</sup>。アルミナ量が減ると存在するカチオンの量は減少するが、カチオンアニオンの距離が延びるために正負電荷が分離しやすくなり強い電場を形成する。Ca-Y<sub>5.0</sub>で活性が低下するのは、交換率が低く、存在するCaイオンが少ないためと思われる。NH<sub>4</sub>-ゼオライトは加熱によりNH<sub>3</sub>が脱離してH-ゼオライトになり、カチオンとしてのプロトンが活性点になる。シリカ/アルミナモルが高いとゼオライト骨格のアニオンが少なく、そこから受けるクーロン力が弱いため、プロトンが易動性となり強酸点になり得る。

Ca-ゼオライトの前処理温度による活性変化は次のように説明される。処理温度が高くなると吸着水分子の分極が容易になり、プロトン形成能が高くなる。そのため表面のブレンシュテッド酸量が増大し活性が高くなる。しかし、さらに高温で処理をすると2つのブレンシュテッド酸サイトから水1分子が縮合脱水し、電子受容体の高い部分、すなわち、ルイス酸点が形成する<sup>4)</sup>。Ca-Y<sub>4.6</sub>では850°Cまで、Ca-Y<sub>5.0</sub>では950°Cまで結晶構造の破壊は起こらないことが吸着実験から確かめられているゆえ

高温処理で活性が低下しているのは、生じたルイス酸点がキュメンの分解反応には有効ではないことを示している。シリカ/アルミナモル比が高い程、活性低下の起こる温度が高くなっているのは結晶構造が安定なことも関与しているが、ブレンシュテッド酸点の密度が低く、距離が離れているために、縮合脱水の起こる確率が低いものと思われる。したがって、ルイス酸点になる温度が高く活性低下が起こり難い。NH<sub>4</sub>-ゼオライトで前処理温度が高くなるにつれて、活性が低下するのは主にゼオライト構造の破壊が原因であろう。吸着実験でもNH<sub>4</sub>-ゼオライトは300°C以上の処理により徐々に構造が破壊していることが観測される。シリカ/アルミナモル比の高い程、高温でも活性が維持するのは、結晶がより安定なこと、および、ブレンシュテッド酸からルイス酸への転移温度が高いことに対応している。

表1 ゼオライト触媒の活性に関する水分添加効果

触 媒	処 理	キュメン転化率% (反応温度°C)
Ca-Y <sub>3.85</sub>	I. 450°C	85.9 (450)
	II. 750°C	12.7 (450)
	III. IIに300°Cで水分添加後 450°C処理	31.8 (450)
	IV. IIに40°Cで水分添加後 450°C処理	59.1 (450)
Ca-Y <sub>5.0</sub>	I. 450°C	64.2 (350)
	II. 750°C	36.9 (350)
	III. IIに40°Cで水分添加後 450°C処理	67.3 (350)
NH <sub>4</sub> -Y <sub>5.0</sub>	I. 450°C	72.9 (300)
	II. 750°C	46.0 (300)
	III. IIに40°Cで水分添加後 450°C処理	72.7 (300)

このように、キュメン分解反応へのゼオライト触媒の活性はルイス酸形成により低下することが明らかだが、ルイス酸に水分子を添加すればブレンシュテッド酸に戻ることが期待される。表1に高温で前処理をしたゼオライトに水分子を添加した際の活性変化を示す。Ca-Y<sub>3.85</sub>は750°C前処理で活性が著しく低下しているが、300°Cにして水分子を添加後450°Cで処理して反応を行なうと活性は一部回復する。40°Cにして水分子を加え同様に反応を行なうとさらに回復するが、完全には回復しない。300°Cでの添加では、水分子の吸着が余り起こらないこと、および、水分子による構造の破壊があって活性の回復は少ない。40°Cで添加すると吸着量が多いが、750°C前処理で構造がすでに一部破壊されているか、あるいは脱水酸基サイト(ルイス酸点)がシリカ中のシロキサン構造のように安定化していて再水和してもブレンシュテッド酸点に戻らないために、完全には活性が回復しないものと思われる。Ca-Y<sub>5.0</sub>、H-Y<sub>5.0</sub>では水分子を添加すれば、完全に活性が回復しルイス酸点がブレンシュテッド酸点に戻っていることを示している。(p.30へつづく)

## 研究速報

による活性上昇は交換率 50% を越えると顕著であり、その上昇は H-Na-Y<sub>3.25</sub>, Ca-Na-Y<sub>3.25</sub> に比べてより急激である。

## 考 察

イオン交換による触媒活性の変化から、Na 型ではまったく不活性であった Y 型ゼオライトもカチオンとして Ca, NH<sub>4</sub>, La イオンを導入することにより触媒活性が生じることが明らかである。従来、キュメンの分解反応はブレンシュテッド酸触媒によりカルボニウムイオン中間体が形成して進むものといわれている<sup>3)</sup>。ゼオライトの固体酸性については塩基滴定<sup>4)</sup>、赤外線吸収法<sup>5)6)</sup>などにより、その表面にブレンシュテッド酸、ルイス酸が存在することが知られている。Na-Y<sub>3.25</sub> でも弱い酸強度の酸点が見出されているが<sup>4)</sup>、キュメンの分解反応への活性がないことから、活性な酸点は強酸点であることが明らかである。NH<sub>4</sub> イオンを有するゼオライトは熱処理により NH<sub>3</sub> が脱離し、プロトンのカチオンとするゼオライトとなり、反応温度を高くすればプロトンは易動性となるから固体酸性が増大する。Ca イオン交換による酸点の増大は Ca イオンとゼオライト骨格のアニオンから形成される静電場による水分子の分極によるものと思われる。水分子の分極によりプロトンと水酸イオンが形成されてこのプロトンが固体酸性に寄与している。La イオンでは形成される静電場はさらに強くより強い酸点を形成する。

Na イオンを交換させる際低い交換で活性が生じないのは次のように考えられる。ホージャサイト型ゼオライトのカチオンサイトには 3 種類あって<sup>7)</sup>、最も安定なサイト S<sub>I</sub> は酸素の六員環により形成される 2.2 Å の細孔でキャビティー (8~9 Å) と結ばれている。2 価金属イオンは選択的にこのサイトに位置することが知られ<sup>7)</sup>、低い交換率では S<sub>I</sub> に入るため、キャビティーに吸着した分子がの 2.2 Å 細孔を通過できないと相互作用を有さ

ない。前報<sup>9)</sup>で報告したように Ca イオンでは、交換率 43.8% を越えないと静電場の強さは Na 型とほぼ同じであり触媒活性の結果も一致する。La イオンでも同様であり、Sherry の報告<sup>9)</sup>のように La イオンによる交換の律速が水和 La イオンからの水分子の脱離とすれば、90°C の交換ではイオン半径 1.06 Å の La イオンとして S<sub>I</sub> に位置する。NH<sub>4</sub> イオンはイオン半径 1.45 Å であり、交換の際に S<sub>I</sub> には入り得ない。低交換率でも、NH<sub>4</sub> イオンはキャビティーに位置するため、熱処理で生成するプロトンは吸着分子と反応する。しかし、低交換率で活性が低いのは、キャビティー内のカチオンのサイトとして安定なサイトにまず NH<sub>4</sub> イオンが位置し、生成するプロトンも易動性が低いものと思われる。

このように多価金属イオン、NH<sub>4</sub> イオンにより Na 型ゼオライトのイオン交換を行なうと、金属イオンでは静電場の強さの増大があってプロトンを生成し、NH<sub>4</sub> イオンでは熱処理により NH<sub>3</sub> 脱離がありプロトンが生じ、このプロトンによる固体酸性がキュメン分解反応の触媒活性に有効になる。活性の順序は La > NH<sub>4</sub> > Ca > Na であって、これは酸性と酸強度との両方に寄因する。

(1969 年 4 月 25 日 受理)

## 文 献

- 1) J. A. Rabo, P. E. Pickert, D. N. Stamires, & J. E. Boyle, 第 2 回国際触媒会議, Sec. II, No. 104 (1960)
- 2) P. B. Weisz, & V. J. Frllette, J. Phys. Chem., **64**, 382 (1960)
- 3) J. W. Ward, J. Cat., **11**, 259 (1968)
- 4) 池本, 堤, 高橋, 生産研究, **21**, 27 (1969)
- 5) T. R. Hughes, & H. M. White, J. Phys. Chem., **71** 2192 (1967)
- 6) J. W. Ward, J. Cat., **9**, 225 (1967)
- 7) D. W. Breck, J. Chem. Educ., **41**, 678 (1964)
- 8) 高橋, 堤, 生産研究, **20**, 426 (1968)
- 9) H. S. Sherry, J. Colloid & Interface Sci., **28**, 288 (1968)

p. 32 よりつづく

以上のように、ゼオライトのシリカ/アルミナモル比は触媒活性に著しく影響を及ぼす。前処理温度の変化は触媒上の固体酸性の性質を変えるが、それもシリカ/アルミナモル比によって効果が異なってくる。ルイス酸点はキュメン分解反応には不活性である。ゼオライト上のブレンシュテッド酸ルイス酸転移は、シリカ/アルミナ

モル比が高いものなら、水分子を媒介として可逆的である。

(1969 年 4 月 25 日 受理)

## 文 献

- 1) 池本, 堤, 高橋, 生産研究, **21**, 7, p. 27 (1969)
- 2) 堤, 高橋, 生産研究, **21**, 7, p. 31 (1969)
- 3) 堤, 高橋, 触媒, **10**, 116 (1968)
- 4) F. R. Dollish & W. K. Hall, J. Phys. Chem., **71**, 1005 (1967)