

Industrial Catalyst News

触媒学会工業触媒研究会

ゼオライト触媒を用いた含酸素有機物の反応は、多数の報告がある。このような反応系では、コーク析出による活性低下が問題となる。ここでは、コーク析出によるゼオライト触媒の活性低下に関する最近の報告について紹介する。

メタノールからのガソリン製造 (MTG) における ZSM-5 触媒の劣化

Wan らは、粒子径の異なる ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比: 約 50, nano 粒子: ~ 100 nm, micro 粒子: $\sim 13\mu\text{m}$) を用いた MTG 反応 (375°C , $\text{WHSV} : 2 \text{ h}^{-1}$) を報告している。メタノール転化率が 50% に低下するまでの反応時間 ($t_{1/2}$) は、micro 粒子 (40 h) に比べ nano 粒子 (270 h) は 7 倍長い。この時のコーク量は、micro 粒子、nano 粒子それぞれ 14.4 wt%, 31.1 wt% である。ZSM-5 粒子内に析出したコーク量 (マイクロ細孔容積から推定) はともに約 10 wt% であり、粒子内に生成するコーク量と触媒寿命に関係があるとしている。燃焼再生 (空気雰囲気下、 550°C , 4 時間) した nano 粒子は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 61 と脱アルミニウムにより Al 量が低下したが、再生した触媒による MTG 反応ではフレッシュな nano 粒子より長い触媒寿命 ($t_{1/2} : 300 \text{ h}$) を示したそうである。

(*Appl. Catal. A*, 549 (2018) 141-151)

メソ細孔を形成させた ZSM-5 を用いた反応の活性低下

Choi らは、アルカリ処理によりメソ細孔を形成させた ZSM-5 を用い、プロパナールの反応を行うとともに、アルカリ処理条件

(細孔特性) と反応活性の関係について報告している。NaOH 水溶液 (0.1~0.5 M) 中で ZSM-5 (Zeolyst International, Si/Al = 25, 40) を処理 (338 K , 30 min) し、メソ細孔を形成させた。処理後の ZSM-5 のマイクロ孔容積は NaOH 濃度が上がるにつれ低下した。メソ細孔の表面積は 0.3 M で処理した ZSM-5 が最も高く、ピリジン吸着試料の IR 測定でも 0.3 M で処理した ZSM-5 が最も Brønsted 酸量が多くなった。

アルカリ処理した ZSM-5 をプロパナールの反応に用いたところ、劣化係数は 0.3 M で処理した ZSM-5 が最も低く、処理前の ZSM-5 に比べ 1/4 程度であった。0.3 M より高い濃度で処理した ZSM-5 では劣化係数が増加した。これは、ZSM-5 の結晶性の低下あるいはマイクロ孔構造が過度に壊れたためとしている。

NaOH 濃度が高いほど析出したコーク量 (反応開始から 5 時間) が増加しており、NaOH 処理はコーク析出抑制に効果がないようである。処理前 ZSM-5 はコークのほとんどが細孔内で析出しているが、処理後の ZSM-5 では主にゼオライトの外表面上にコーク析出しており、(外表面上コーク量) / (全析出コーク量) の値は外表面積に対し線形の関係となるそうである。コーク析出抑制の観点では、ZSM-5 の 10 員環細孔構造は重要な役割を果たしているそうである。

(*Micropor. Mesopor. Mater.*, 245 (2017) 16-23)

文責: 増田隆夫 (北大)