

## 〈解説〉

ゼオライト固体触媒の特異な  
拡散現象と形状選択性

京都大学工学部 橋本健治，増田隆夫

## 1. はじめに

現在、石油化学やファインケミカルの分野において種々のゼオライト触媒が使用されている<sup>1,2)</sup>。ゼオライト触媒はその結晶内に反応原料となる炭化水素分子とほぼ等しい大きさの直径を持つ細孔が存在する。そのため、炭化水素の分子の大きさの違いにより、それら分子の細孔内の拡散速度が異なる。その結果、シリカ・アルミナ等の細孔径の大きい触媒にみられない特異な選択性(形状選択性)が現われる。また、ゼオライト結晶内と外表面に活性点である酸点が分布している。これら酸点上で炭化水素が反応する場合、結晶内では細孔径が小さいため大きい活性中間体を経由する反応が進行しにくい。そのため、結晶外表面の酸点上で進行する反応が選択性が異なる。このようにゼオライト触媒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に強く影響を受ける。これらの間の関係を知るとともに拡散機構を解明すれば、希望する形状選択性を有するゼオラ

イト触媒の触媒設計の指針を得ることができる。

ここでは、ZSM-5ゼオライト触媒を中心に形状選択性と触媒特性との関係、およびゼオライト結晶内拡散について、我々の実験室で得た結果も用いて反応工学的に紹介する。

## 2. ゼオライト触媒の拡散速度と形状選択性の概略

反応に用いられる触媒は、反応の選択性を上げるために対象とした反応に適した細孔径をもつ。図1は触媒の細孔半径と種々の圧力での拡散速度の関係を示している<sup>3)</sup>。酸化エチレン合成触媒や酸化プロピレン合成触媒等の反応に用いられる触媒は、中間生成物の拡散速度を早くしてそれ以上の酸化を防ぐために、マクロ孔をもつ。また、脱硫触媒、活性アルミナそしてシリカ・アルミナでは表面積を大きくするために比較的小さいメソ孔をもつ。ゼオライト触媒は分子篩効果が現われるマイクロ孔を有する。図

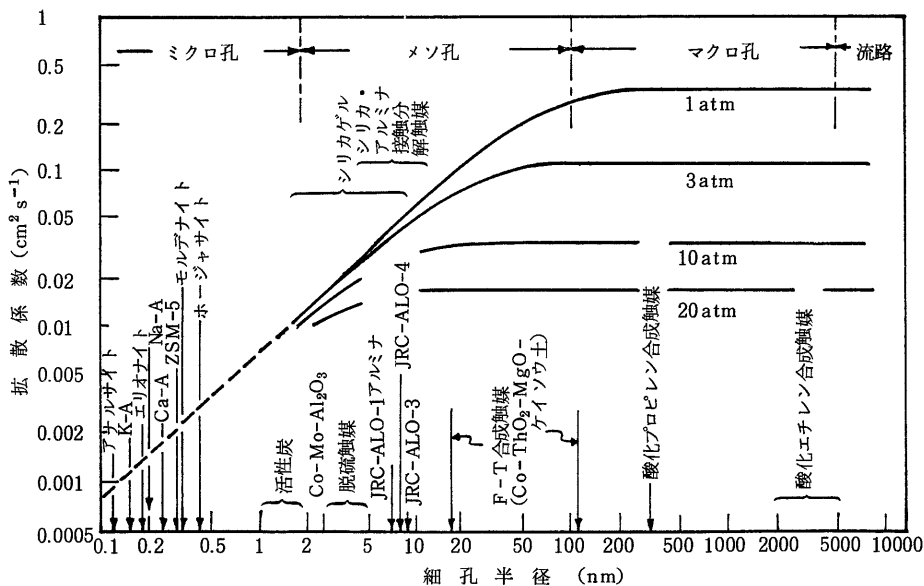


図1 固体触媒の細孔半径と拡散係数の関係

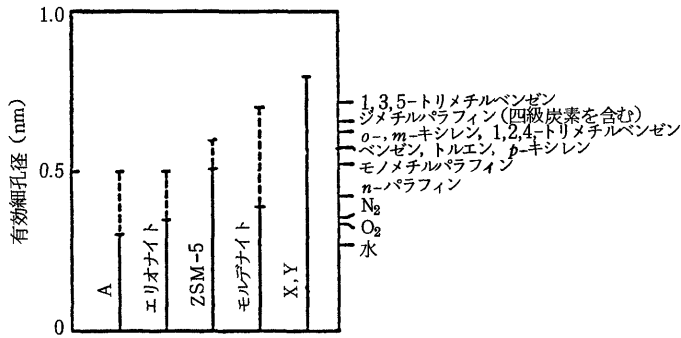


図2 ゼオライト細孔径と炭化水素の分子径の関係

1より、拡散速度は圧力に依存するが、マイクロ孔では触媒がさらされている雰囲気圧力に影響を受けない。そのため、ある圧力で測定しておけば、その値を他の圧力条件でも用いることができる。

図2はゼオライトの細孔径と各種炭化水素の最小分子径の関係を示している<sup>4)</sup>。ZSM-5の細孔径はベンゼン環の大きさにほぼ等しい。キシレンの異性体について考えると、*p*-キシレンは細孔内にはいることができるが、*o*-および*m*-キシレンは侵入できない。実際はゼオライトの骨格構造および拡散分子が熱振動するため<sup>5-7)</sup>、細孔径が変化し、*o*-、*m*-キシレンも細孔内にはいることができる。しかし、拡散速度は*p*-キシレンと比較して遅く、我々の研究結果では約1/10倍であった。

また、ゼオライトの分子篩効果を積極的に制御する試みの一つとして、シリ化合物の熱CVDによる

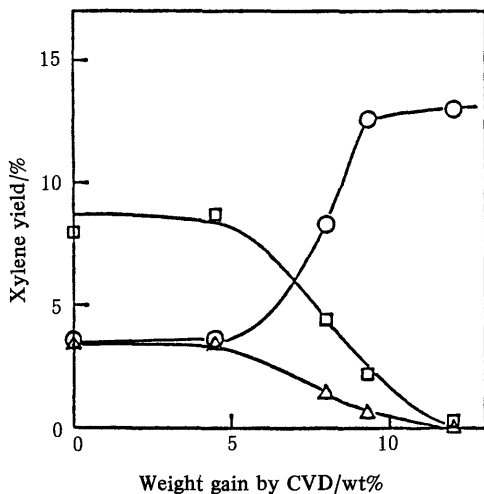


図3 キシレン選択性へのシリコン付着量の影響  
*o*-( $\Delta$ ), *m*-( $\square$ ), *p*-( $\circ$ ) xylenes

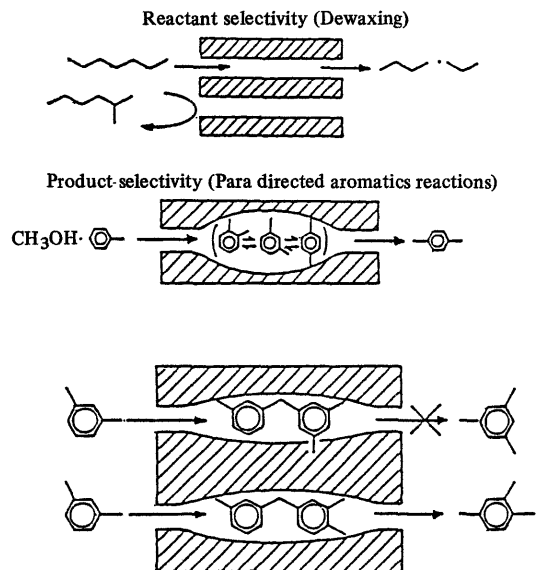
って細孔の入口部にシリ化合物の薄膜を形成させて、その径を変える方法<sup>8)</sup>が提出されている。図2よりモルデナイトの細孔径はキシレン異性体の分子サイズより大きい。シリ化合物の熱CVDによってモルデナイトの結晶外表面にシリカ層を形成し、結晶外表面の酸点を覆い不活性にするとともに細孔入口径を小さくする。図3はテトラメトキシシランの熱CVDによってシリカを付着させた試料を用いてメタノールの転化反応を行い、生成するキシレン異

性体の選択率と付着量の関係を示している。付着量が0%のときは*p*-キシレンの選択率は熱力学的に計算される値25%に等しい。付着量が大きくなり結晶外表面の酸点が不活性になるとともに細孔の入口径が小さくなり、最小分子径の小さい*p*-キシレンの選択率が上がるとともに、分子径の大きい*o*-、*m*-キシレンの選択率は低下する。

ゼオライトの分子篩作用による高い形状選択性は主に以下の3つに分類できる(図4)<sup>9,10)</sup>。

(1) 反応物規制: 反応物質のうち、最小分子径が小さく細孔の中に入ることができるものだけが細孔内の酸点で反応する。

(2) 遷移状態規制: 反応が進行する過程で生成す



Restricted transition state-type selectivity

図4 形状選択性の因子

る活性中間体の大きさが細孔径よりも小さい反応のみが進行する。

(3) 生成物規制: 細孔内の反応で生成した物質の中で最小分子径が小さいものが結晶外表面に拡散できる。

実際の反応では上記(1)と(3)の効果を利用したものが多い。

(1)の効果の例として表1に最小分子径の異なる炭化水素の分解反応を異なる触媒を用いて行い、そのときに得られた速度定数を示す<sup>10)</sup>。細孔の大きいシリカ・アルミナとY型ゼオライトでは側鎖のあるほうが反応速度定数が大きくなるが、分子篩効果のあるZSM-5では側鎖が大きい炭化水素の速度定数が小さくなる。さらに、ZSM-5の結晶サイズを変えたときの反応速度定数の変化を表2に示す<sup>10)</sup>。最小分子径が小さく、拡散速度が速い直鎖の分子は結晶サイズの影響が現われないが、側鎖分子は拡散速度が遅くなり、結晶サイズが大きくなると拡散の影響が現われて見かけの速度定数が低下する。

(3)の効果の例として、メタノールによるトルエンのメチル化反応がある(図5)<sup>11~13)</sup>。結晶内で生成したキシレンのうち最小分子径の小さい*p*-キシレンは拡散速度が速いため、結晶外表面に拡散する。しかし、*m*-, *o*-キシレンは最小分子径が大きいため拡散しにくい。その結果、*p*-キシレンの選択率が大きくなる。しかし、結晶外表面にも酸点が存在するため、生成した*p*-キシレンが異性化反応により*o*-, *m*-キシレンになる。このように見かけの形状選択性は結晶内・外表面の酸特性と結晶サイズに影響を受ける。我々はトルエンのメチル化反応について、形状選択性の解析を行なった結果、微分反応について反応器出口のキシレンの濃度が式(1)で表現できることがわかった<sup>12,13)</sup>。式中、 $C_i$ は*i*成分の濃度を、添字*o*, *m*, *p*はそれぞれ*o*-, *m*-, *p*-キシレンを表わす。 $w$ は触媒重量、 $v_0$ はガスの体積流量である。また、 $T_1$ ,  $T_2$ は結晶内のキシレンの異性化反応の速度定数と結晶内拡散係数を要素とする行列、 $K_S$ は結晶外表面の異性化反応の速度定数を要素とする行列をあらわす。そして、添字outとinは反応器出口と入口のキシレンの濃度ベクトルを表わす。

表1 炭化水素の分解反応の速度定数

炭化水素	ZSM-5	SiO <sub>2</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HY
<i>n</i> -ヘキサン	1.0	1.0	1.0
3-メチルペンタン	0.66	2.1	2.0
2,2-ジメチルブタン	0.41	2.5	—
<i>n</i> -ヘキセン	1.0	1.0	—
3-メチル-2-ペンテン	0.99	—	—
3,3-ジメチル-1-ブテン	0.72	0.9	—

†直鎖体を1.0とする

表2 ヘキサン、ヘキセン類の分解反応に与えるZSM-5触媒の結晶サイズの影響

反応物	1次反応速度定数 / s <sup>-1</sup>	
	0.025	1.35
ヘキサン	29	28
2-メチルペンタン	19	20
2,2-ジメチルブタン	12	3.6
ヘキセン-1	7530	6480
3-メチルペンテン-2	7420	3610
3,3-ジメチルブテン-1	4350	141

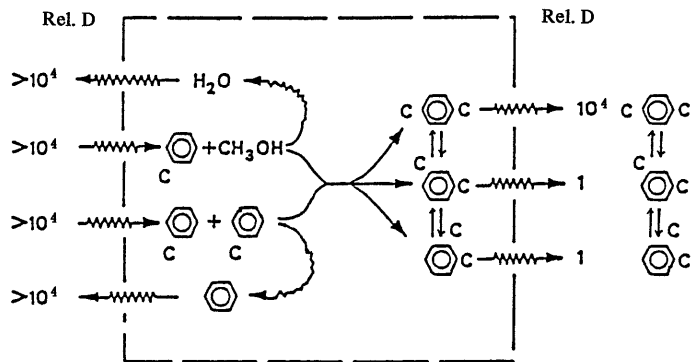


図5 ZSM-5触媒によるトルエンのメチル化反応の機構

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

$$= \left[ I + \frac{w}{v_0} (T_2 + K_S) H \right]^{-1} \left( C_{in} + \frac{w}{v_0} T_1 k_f C_A \right) \quad (1)$$

また、*p*-キシレンの選択率は  $C_p / (C_o + C_m + C_p)$  で計算できる。そこで、式(1)を用いて、*p*-キシレンの選択率を計算し、 $\phi = (\text{結晶外表面の酸量}) / (\text{結晶内の酸量})$  と結晶サイズ( $L$ )が選択率にどのように影響するかを図6に示す。この図において例えば、*p*-キシレンの選択率が0.7の曲線上の $\phi$ と $L$ の値をもつZSM-5は*p*-キシレンの選択率が0.7であることを表わす。図中●と▼は2種類のZSM-5触媒(AとB)の $\phi$ と $L$ の値を算出し、図上に点綴したも

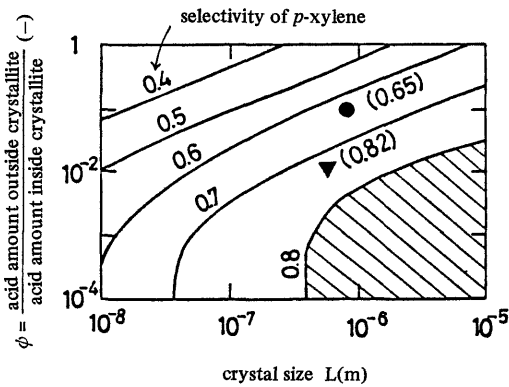


図6 p-キシレンの選択性に与えるZSM-5の酸特性と結晶サイズの影響(微分反応)

ので、括弧内の数値はそれらの触媒の選択率の値を示す。実験値は式(1)で予測した値とよく一致している。図より、選択率を向上させるには結晶サイズを大きくするとともに結晶外表面の酸量を減少させる必要がある。また、触媒A(●)の選択率を向上させるには結晶外表面の酸量を減少させることが効果的であることがわかる。このように図6は高い形状選択性を持つZSM-5触媒を設計するための指針を与える。

さらに、積分反応においては積分反応器を微分反応器が直列に連なったものと見なす直列槽列モデルを用い、式(1)を逐次計算することで形状選択率を算出することができる。図7は積分反応器でトルエンのメチル化反応を行なったときの実験値と計算値の比較を示す<sup>14)</sup>。触媒基準の空間時間(W/v<sub>0</sub>)が増加するに伴い、鍵成分のメタノールの反応率が増加する。また、生成したp-キシレンが下流の触媒上

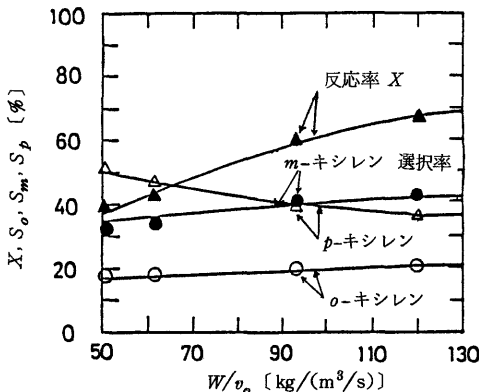


図7 トルエンのメチル化反応でのメタノール反応率、キシレンの選択率と空間時間の関係

で異性化反応を受ける。その結果、低い反応率ではp-キシレンの選択率は高いが反応率の増加に従い低下する。計算値はこのような傾向をよく表現している。また、式(1)を変形すると式(2)を得る。

$$\frac{C_{out}}{C_{in}} = \frac{1+3(w/v_0)(1/\phi)k_f(C_A/C_{in})}{1+3(w/v_0)K\kappa\{(1/\kappa)(1/\phi)+1\}H} \quad (2)$$

$$\phi = L(K\rho/D)^{1/2} = \text{修正 Thiele modulus} \quad (3)$$

$$\kappa = \frac{K_S}{K} = \frac{\text{結晶外表面キシレン異性化反応}}{\text{結晶内キシレン異性化反応}} \quad (4)$$

式(2)より、形状選択率は拡散の影響を表わすThiele modulus  $\phi$  と結晶外表面の反応の影響を代表する $\kappa$ の2つのパラメータに依存することがわかる。そこで、メタノールの反応率とp-キシレンの選択率の関係に与える2つのパラメータの影響を図8に示す。図より、低い反応率では $\phi$ の値を大きく(結晶サイズを大きくして拡散の影響を強くする)し、高い反応率では $\kappa$ の値を小さく(結晶外表面の異性化反応を抑える)することで選択率を高くすることができる。また、 $\phi=16$ 、 $\kappa=0.05$ の値を持つ触媒では反応率90%でもp-キシレンの選択率は80%に達する。このように図8は積分反応器を用いることを想定した場合のZSM-5触媒の設計指針を与える。

以上のように、形状選択性を説明する“反応物規制”と“生成物規制”では結晶内の拡散係数が重要な意味を示す。そこで、以下に結晶内拡散について、

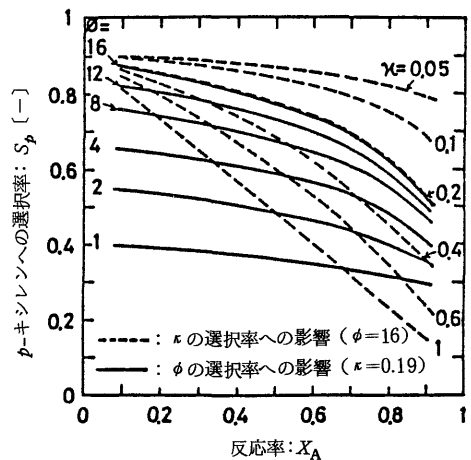


図8 p-キシレンの選択性に与えるZSM-5の酸特性と結晶サイズの影響(積分反応)

その測定法および拡散機構について考えてみる。

### 3. 単成分系の結晶内拡散

#### 3.1 拡散係数の測定

拡散係数を推定するためにいくつかの方法が提出されている。その代表として random pore モデル<sup>15)</sup>と parallel pore モデル<sup>16)</sup>がある(図9)<sup>17)</sup>。しかし、これらの方法はメソ孔とマクロ孔内の拡散係数の推定に用いられるが、ゼオライト結晶内の細孔(細孔半径: 0.4~0.15 nm)内の拡散(Configurational Diffusion)には適用できない。また、従来、報告されている拡散係数の値は吸着分離を対象としたものであるため測定温度が室温から 100℃程度と低く<sup>18)</sup>、通常の反応温度である 200℃以上の温度領域でのデータと推定法はほとんど報告されていない。そのため、触媒ごとに測定する必要がある。

拡散係数の測定法として主に①クロマト法、②重量法と③定容法がある<sup>18,19)</sup>。

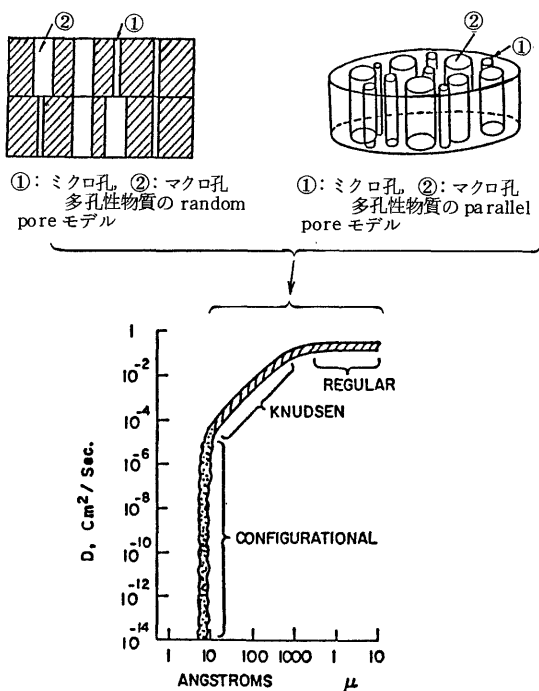


図9 細孔半径と拡散の関係

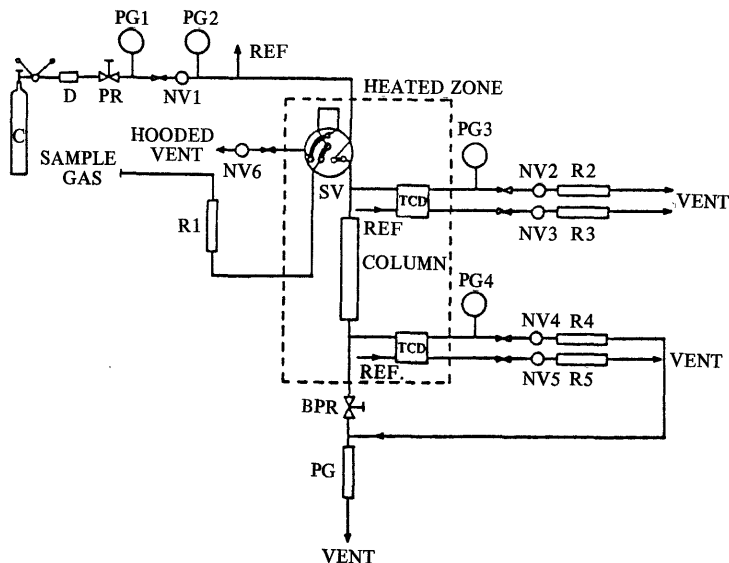


図10 クロマト法の実験装置

①クロマト法: 図10は典型的なクロマト法の実験装置を示す<sup>20)</sup>。吸着剤を充填した吸着カラムに吸着質の蒸気をパルスで導入し、その吸着管の出口の吸着質の濃度変化(図11)<sup>21)</sup>をガスクロマトグラフ等によって測定し、その応答曲線を解析する方法である。拡散速度が遅いものほど滞留時間(応答曲線のピーク位置)が小さく、ピーク幅が広くなり場合によってはテーリングをもつ。この方法は簡便な方

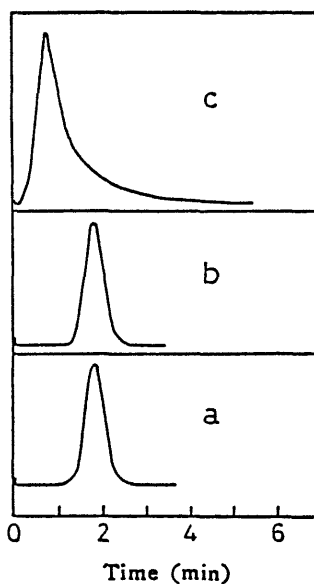


図11 クロマト法で測定したパルス応答

a: Hexane, b: 3-MP, c: 2,2-DMB

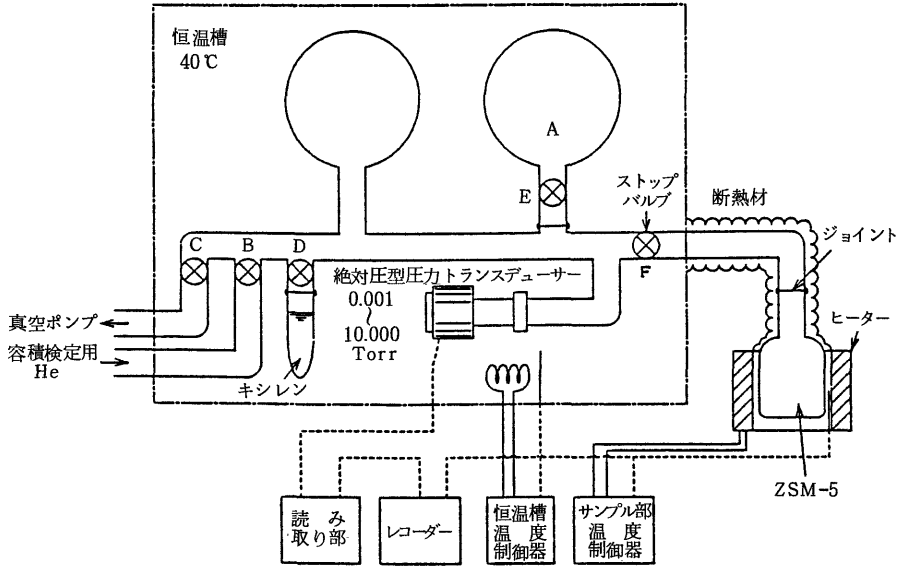


図12 定容法の実験装置

法であるが1つの拡散速度を測定するために多くの実験を必要とするとともに吸着等温線がHenry型でない場合には解析が困難である<sup>18)</sup>。

②重量法：この方法では吸着にともなう吸着剤の重量変化を熱天秤によって測定し、その変化曲線を解析する方法である<sup>22)</sup>。しかし、吸着剤の温度を測定できない。

③定容法：この方法では真空系に吸着剤を入れておき、吸着質の100%蒸気を既知量導入して吸着に伴う全圧変化を測定する(図12)<sup>13)</sup>。圧変化から吸着量の経時変化を計算し、その変化曲線を解析して拡散係数を求める。この方法では吸着等温線も同時に測定でき、さらに吸着質の100%蒸気を用いるため系内の圧力分布が無視できる。この方法では上記①と②の方法の欠点が避けられる<sup>23)</sup>。

以下では定容法について考えてみる。測定には酸量が少なく、ZSM-5と同じ構造をもつシリカライトを吸着剤として用いた。なお、測定温度では吸着質は反応しないことを確認している。測定された炭化水素の吸着量の経時変化を図13に示す。最小分子径の小さい*p*-キシレンの拡散速度が速いため、吸着量が急速に増加している。この吸着量の変化曲線と結晶内拡散係数の厳密な関係は式(3)で表現される<sup>19)</sup>。

$$\frac{M_t}{M_e} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \cdot \exp\left[-\frac{Dq_n^2}{L^2} t\right] \quad (3)$$

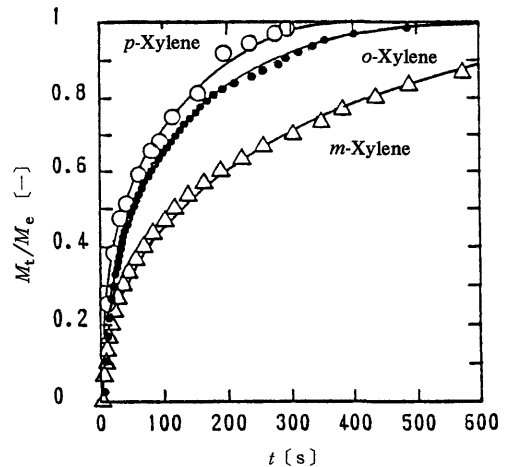


図13 吸着量の経時変化

$$\tan q_n = -\alpha q_n \quad (4)$$

式(3)を用いて、 $M_t/M_e=0\sim 1$ の全域の吸着量の経時変化曲線のカーブフィッティングから拡散係数 $D$ を決定する。図中の実線は推定された $D$ を用いて式(3)から計算した曲線であり、実験値をよく表現している。 $M_t/M_e < 0.3$ では式(3)の近似式として式(5)がよく用いられている<sup>18, 24)</sup>。

$$M_t/M_e = (2A_p/V_p)(D/\pi)^{1/2} t^{1/2} \quad (5)$$

式(5)では $M_t/M_e$ を $t^{1/2}$ に対して点綴して直線の勾配から拡散係数を測定する。しかし、吸着初期では吸着に伴い発生する熱が大きく(図14)、吸着剤の温度が上昇するため、正確な拡散係数の値が得ら

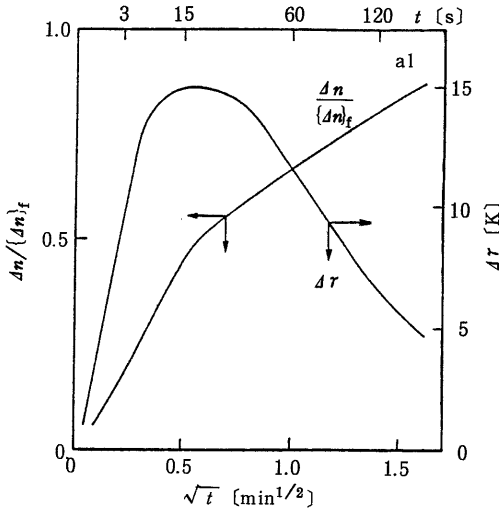
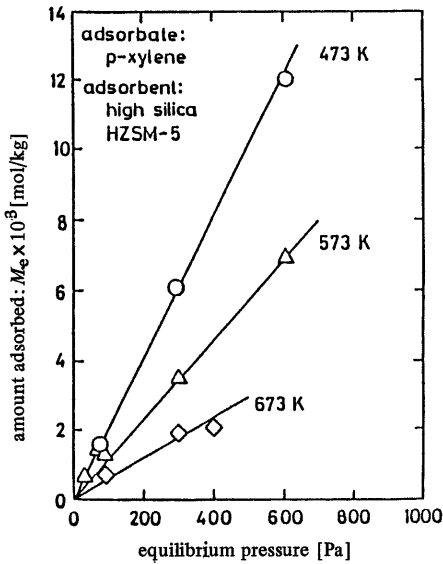


図14 吸着にともなう吸着剤の温度上昇

図15 *p*-キシレンの吸着等温線  
(吸着剤: ZSM-5)

れにくい<sup>29)</sup>。得られる値が10倍程度違う場合もある。そのため、式(3)により、 $M_t/M_e=0\sim 1$ の範囲で拡散係数を測定するのがよい。

定容法では吸着等温線も同時に測定することができる。図15は*p*-キシレンのシリカゼライトへの吸着等温線を示している。吸着等温線はHenry型で表わせた。この場合、Darkenの式(式(6))より、拡散係数は自己拡散係数( $D_0$ )に等しく、吸着量に依存しないことになる<sup>29)</sup>。

$$D = D_0 (d \ln M_e) / (d \ln P_e) \quad (6)$$

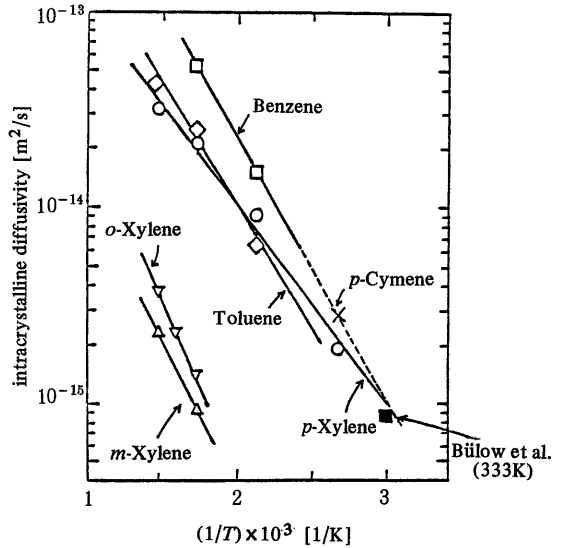


図16 芳香族の結晶内拡散係数のアレニウスプロット(吸着剤: ZSM-5)

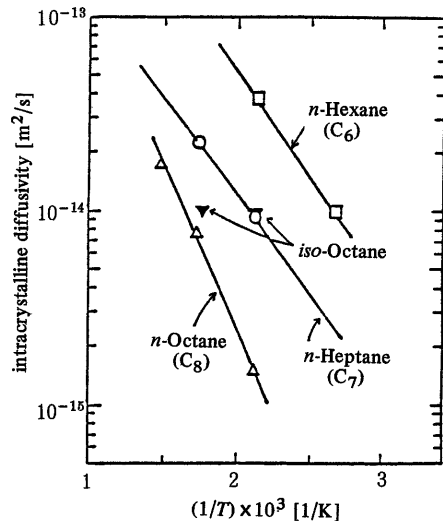


図17 パラフィンの結晶内拡散係数のアレニウスプロット(吸着剤: ZSM-5)

実際、拡散係数は吸着量に依存せず一定であることが実験によって確認した。

図16と図17はそれぞれ芳香族とパラフィンのシリカゼライト結晶内の拡散係数のアレニウスプロットを示す。芳香族ではベンゼン、トルエン、*p*-キシレンは同じ最小分子径を持ち、細孔径とはほぼ同じ値である。これら分子はほぼ同じ拡散係数を持つ。一方、細孔径よりも最小分子径が大きい*o*-、*m*-キシ

レンは拡散速度が小さく、また、活性化エネルギーも大きくなる。パラフィンでは最小分子径が同じでも分子長さと分子量が異なると拡散係数が異なることがわかる。

このように、結晶内拡散係数は細孔径、ならびに拡散物質の分子量、分子長さと最小分子径に大きく依存する。このような特性は通常の多孔体の拡散には見られず、分子篩効果をもつゼオライト特有の特性と考えられる。

3.2 結晶内拡散係数の推定法

ここではシリカライト内の結晶内拡散係数の推定法について我々が行なった研究の結果を示す<sup>26)</sup>。

拡散物質の最小分子径はゼオライトの細孔径とはほぼ等しい。そのため、拡散物質は細孔を押し広げながら拡散する(図18[II])。その様子は金属中に含まれる不純物の金属間拡散機構に似ている(図18[I])。そこで、不純物をゼオライト中の拡散物質に、金属格子をゼオライト骨格に、それぞれ置き換えることによって、不純物の格子間原子の拡散の熱力学を用いてゼオライトの結晶内拡散係数が次式によって表わせることを示した。

$$D = D_0 \exp[-E/(RT)] \tag{7}$$

ここで

$$D_0 = K_D \left\{ \frac{L_m}{M d_m} \right\}^{1/2} d_z (\phi - \xi) \tag{8}$$

$$E = K_E \left\{ \frac{L_m}{d_m} \right\} \{ d_z (\phi - \xi) \}^2 \tag{9}$$

$$K_D = \frac{\gamma a_0^2 \mu^{1/2} k}{2^{1/2} \alpha}, \quad K_E = \frac{\mu k^2}{2} \tag{10}$$

式中、 $L_m$ : 分子長さ、 $M$ : 分子量、 $d_m$ : 最小分子径、 $d_z$ : 細孔径(ZSM-5では0.55 nmとした)、 $K_D$ と $K_E$ は定数、 $\phi$ :  $d_m/d_z$ 、 $d_z \xi$ : 拡散における有効細孔径、である。式(7)~式(10)の中でわかっていない値は $K_D$ 、 $K_E$ そして $\xi$ である。そこで、式(8)と式(9)を変形すると

$$D_0 \left\{ \frac{M d_m}{L_m} \right\}^{1/2} = K_D \cdot d_z (\phi - \xi) \tag{11}$$

$$\left\{ \frac{E}{L_m} \right\}^{1/2} = K_E^{1/2} d_z (\phi - \xi) \tag{12}$$

各種炭化水素について、式(11)と式(12)の左辺および $\phi$ を計算し、ついで $\xi$ を変化させて左辺と右辺の値と $d_z (\phi - \xi)$ の値が最もよい相関が得られる $\xi$ の値を決定する。その結果、 $\xi$ の値が0.745のとき

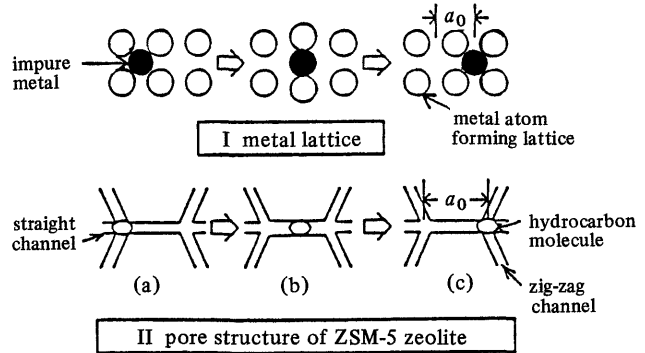


図18 ZSM-5内の炭化水素の拡散機構

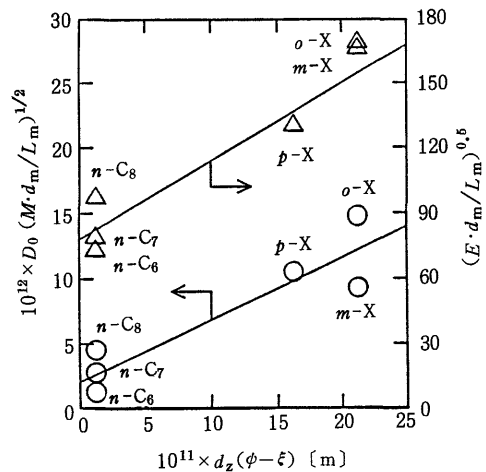


図19 拡散係数の活性化エネルギーと頻度因子に与える炭化水素の最小分子径と細孔径の影響

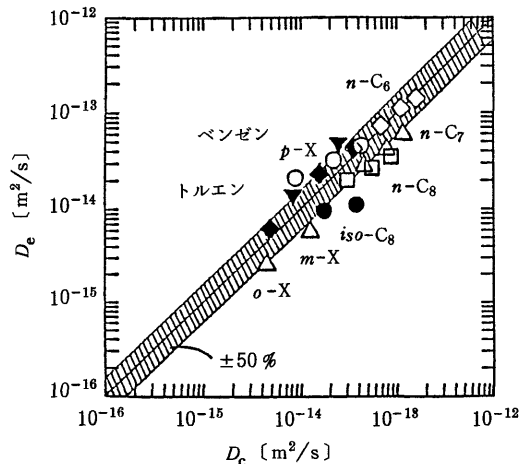


図20 結晶内拡散係数の推算値と実験値の比較



により相関が得られた。その結果を図19に示す。図19の相関を用いて計算した拡散係数( $D_c$ )と実験値( $D_e$ )の比較を図20に示す。図中、黒色のkey(●, ◆, ▼)は図19の相関を求めるのに用いていないデータを表わす。図20より、式(8)~式(10)の推算式により結晶内拡散係数をよく推算できることがわかる。今後、他のゼオライトについても推算式を求めてゆく必要がある。

#### 4. コーク付着したZSM-5の結晶内拡散係数

反応の進行とともにコークと呼ばれる炭化水素化合物がゼオライト結晶内と外表面に付着する<sup>27~29</sup>。その結果、反応物質と生成物質の結晶内の拡散が影響を受け、見かけの形状選択性が変化する。長期間の反応の形状選択性を予測するためには、コーク付着による結晶内拡散係数の変化の様子を実験および計算によって予測する必要がある。

##### 4.1 コークの付着場所と拡散係数の変化の関係

まず、コークが結晶内に付着するのか結晶外表面に付着するのかを調べる必要がある。そのためには、結晶内のみ活性点がある酸点を持つ触媒と結晶内・外表面両方に酸点を持つ触媒を用いて反応を行い、コークの付着の経時変化を測定すればよい。

図21は四塩化ケイ素により結晶外表面の酸点を取り除いたZSM-5触媒[PZ-1(Si)]と未処理の触媒(PZ-1)を用いて、トルエンのアルキル化反応(ATM)とメタノールからガソリン生成反応(MTG)を行なったときのコーク付着量の経時変化を調べた

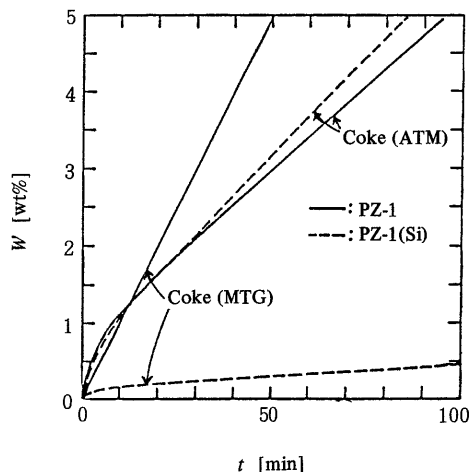


図21 コーク付着量の経時変化に与える結晶内・外表面の酸点の影響

ATM: トルエンのメチル化反応  
MTG: メタノールの転換反応

結果を示す<sup>30</sup>)。MTG反応では処理触媒と未処理触媒のコーク付着量は大きく異なり、コークが主に結晶外表面に付着することがわかる。一方、ATM反応では両触媒のコーク付着量はほぼ同じで、コークのほとんどが結晶内に生成することがわかる。

これらコークの付着場所と拡散係数の変化の関係はWeiらによって調べられた<sup>29</sup>)。図22は結晶外表面にコークが付着したときの拡散係数の変化を表わしている。結晶内の細孔を格子で近似し、1つの拡散物質が格子間を移動して脱着する様子を計算して

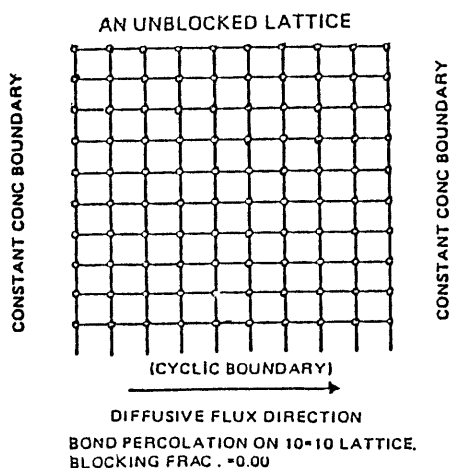
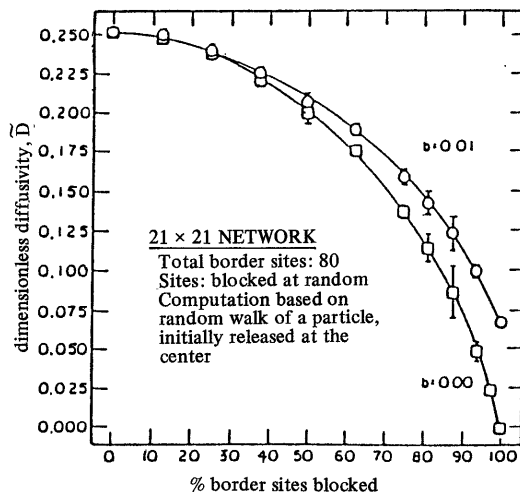


図22 コーク付着したゼオライト中の拡散分子の random walk のシミュレーション

コーク付着場所: 結晶外表面



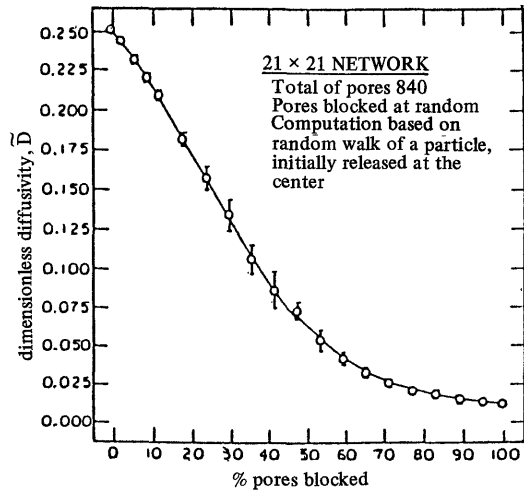
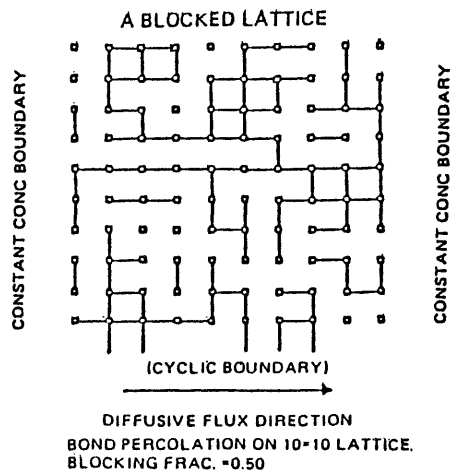


図23 コーク付着したゼオライト中の拡散分子の random walk のシミュレーション  
コーク付着場所：結晶内

いる。図22より、コーク付着量の増加に伴い、拡散係数が上に凸の形で減少する様子がわかる。一方、図23は結晶内にコークが付着した場合の計算結果を示す。この場合はコーク付着量に対して下に凸の形で減少する。このように拡散係数の変化はコーク付着場所と密接に関係する。

そこで、シリカライトを用いてトルエンのメチル化反応を通常の反応よりも高い650℃で行い、意図的にコークを付着させた試料を作製し、それを用いて拡散係数を測定した結果を図24に示す。図21からコークは結晶内に付着しており、拡散係数の変化は図23で予測されたようにコーク付着量に対して下に凸の形で減少することがわかる。

#### 4.2 コーク付着ZSM-5の拡散係数の計算

拡散係数の変化を予測するために、結晶内の細孔を格子、つまり、細孔を格子の線で、そして格子点を拡散物質の停留点とし、拡散物質は格子点間を移動するものと近似した。格子点上にコーク付着量に応じてコーク粒子を配置し、残りの格子点に拡散物質を吸着量に応じて配置した。拡散物質が格子点間を random walk で移動するとして脱着過程をシミュレーションした。コーク付着量が1wt%と2wt%の時の残存量の経時変化を図25に示す。式(3)の拡散係数の値を変えて、これらの曲線に一致するようにした結果を図中、滑らかな曲線

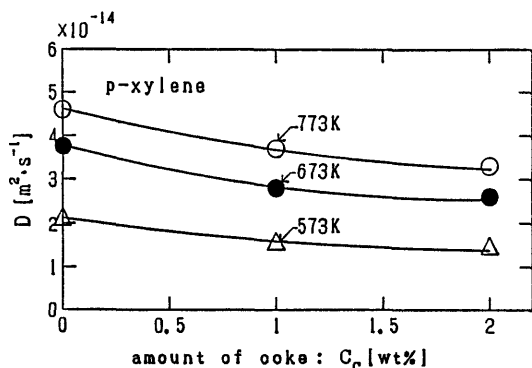


図24 コーク付着にともなう拡散係数の変化

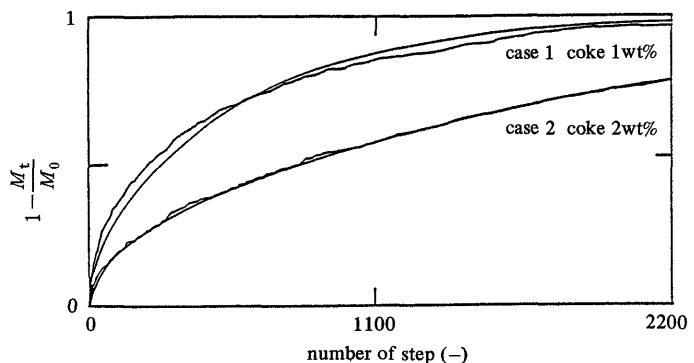


図25 脱離過程における脱着量の経時変化

線で示す。コーク付着にともない、拡散が困難になる様子がよく分かる。しかしながら、コーク付着した触媒の拡散係数推定法については未だ十分な研究は行なわれていない<sup>81)</sup>。

### 5. 二成分系の ZSM-5 の結晶内拡散係数

ZSM-5の細孔径は拡散物質の最小分子径とほぼ同じである。このことは特別な場合(低級 $n$ -パラフィン2分子が結晶内の straight zig-zag 孔の交差部分に存在する<sup>10)</sup>)を除いて、細孔内の同じ位置に2つの拡散物質が存在することができないことを意味する。そのため、拡散が速い物質の拡散が拡散の遅い物質によって妨げられ、見かけの拡散速度が低下する。この様子はコーク付着の場合とよく似ている。実際の反応では多成分の物質が共存しており、共存物質存在下での拡散係数の予測は重要である。しかし、測定例はほとんどなく、そのシミュレーションについても十分検討されていない<sup>32)</sup>。

### 6. おわりに

固体触媒を用いて反応を行なう場合、必ず反応物質が活性点に拡散し、反応を行なった後、生成物質が触媒粒子外に拡散する。そのため、物質の移動速度が反応の速度と選択性に強く影響を与える。そこで、ここでは ZSM-5 を例にとり結晶内拡散が形状選択性に与える影響、そして結晶内拡散について拡散機構・推定法さらにはコーク付着と共存物質の拡散係数に与える影響について概観してみた。今後の展望として、まず、形状選択性を正しく理解して行くためには二成分系の拡散係数の実測および簡便な推定法の確立が必要と考えられる。また、工業的に反応および吸着分離プロセスに多量に用いられている Y 型についてもその拡散機構を明らかにして行く必要がある。さらにはファインケミカルで今後重要になると考えられるゼオライト触媒を用いた液相反応系において、その拡散機構について研究を進めて行く必要があると考えられる。

### 参考文献

- 1) B. C. Gates, J. R. Katzer and G. C. A. Schuit, "Chemistry of Catalytic Processes", McGraw-Hill, 1979.
- 2) P. B. Venuto, E. T. Hobib, Jr., "Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts", Marcel Dekker, New York, 1979.
- 3) 触媒学会編, "触媒講座", 講談社サイエンティフィク, 1985.
- 4) 八嶋, 難波, 化学, **36**, 281 (1981).
- 5) P. Demontis, G. B. Suffritti, S. Quartieri, E. S. Fois and A. Gomba, *J. Phys. Chem.*, **92**, 867 (1988).
- 6) G. Ooms, R. A. van Santen, C. J. J. den Ouder, P. A. Jackson and C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4462 (1988).
- 7) 宮本, 河村, 久保, 乾, 触媒, **32**, 400 (1990).
- 8) 丹羽, 村上, 日化誌, No.3, 410 (1989).
- 9) S. Bahatia, J. Beltramini and D. D. Do, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **31**, 431 (1989).
- 10) W. O. Haag, R. M. Lago and P. B. Weisz, *Farad. Dis. Chem. Soc.*, **72**, 317 (1981).
- 11) P. B. Weisz, Proc. Int. Cong. Catal., Tokyo (1980).
- 12) K. Hashimoto, T. Masuda and M. Kawase, *Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier Sci. Publ.*, **46**, 485 (1989).
- 13) 橋本, 増田, 播口, 日化誌, No.3, 575 (1989).
- 14) 橋本, 増田, 河野, 溝田, 化学工学会徳島大会, C02, 1989.
- 15) N. Wakao and J. M. Smith, *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 825 (1962).
- 16) A. Wheeler, in P. H. Emmett (ed.), "Catalysis", Vol. II, Reinhold Pub. Corpo., New York, 1965.
- 17) P. B. Weisz, *Chem. Technol.*, 498 (1973).
- 18) D. M. Ruthven, "Principle of Adsorption & Desorption Processes", John Wiley & Sons, New York (1984).
- 19) J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford, 2nd ed., (1975).
- 20) L. K. P. Haw and H. W. Heyness, Jr., *AIChE*, **27**, 81 (1981).
- 21) 新山, 日化誌, No.3, 569 (1989).
- 22) H. J. Doelle and L. Rieker, *Argew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 266 (1979).
- 23) 増田, 橋本, 触媒, **32**, 253 (1990).
- 24) A. Zikanova, M. Buelow and H. Schloeder, *Zeolites*, **7**, 115 (1987).
- 25) M. Buelow, P. Lorenz, W. Mietk, P. Struve and N. N. Samulevic, *J. Chem. Soc. Trans. I*, **79**, 1099 (1983).
- 26) K. Hashimoto, T. Masuda and N. Murakami, Proc. Zeol. Chem. Catal., Czechoslovakia, 1991.
- 27) M. Guisnet, D. Magnoux, P. Cartraud and S. Mignard, *J. Catal.*, **106**, 242 (1987).
- 28) E. G. Derouane, "Catalysis by Acids and Bases", Elsevier, Sci. Publ., Amsterdam, 1985.
- 29) J. Wei, *J. Catal.*, **76**, 433 (1982).
- 30) K. Hashimoto, T. Masuda and T. Mori, *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 2275 (1988).
- 31) 橋本, 増田, 村上, 深田, 第6回ゼオライト研究発表会, A21 (1990).
- 32) 橋本, 増田, 河野, 化学工学会第54年会, L116 (1989).