ゼオライト触媒による芳香族炭化水素の 変換反応 (第3報)

キシレン異性化触媒としての天然モルデナイト

苑田 毅^{*1)}, 井上 武久^{*1)}, 佐藤真佐樹^{*2)}

キシレン異性化触媒の開発を目的とし、国内各地の天然モルデナイトについて触媒活性を調べるとともに、モルデナイト含有率の測定法としてX線回折、陽イオン交換容量、水吸着量、および空気吸着量の検討を行った。

触媒研究分野でのモルデナイト含有率の測定法としてはX線回折法が最も適しているが、操作の簡便さにおいて空気吸着法も好ましい方法である。

以上の検討から、白河産、白石産、天栄産天然モルデナイトはモルデナイト含有率が65~70%、モルデナイト成分の触媒としての利用率が70~90%と、ともに比較的高い割合を示し、触媒用素材として好ましいことが分った。

1. 緒 言

モルデナイト系天然ゼオライトはキシレン異性化触媒として優れた選択性と、モルデナイト含有量に見合った比較的高い活性を有する好ましい素材であることが前報¹⁾で示された。天然ゼオライトを工業的に利用する場合は、採掘場所等により性能が変わる可能性があるので安定した性能を確保するには品質管理をどの様な方法で行うかが問題となる。触媒性能に関係する因子として、モルデナイト含有率とその有効度、鉄等の不純物の含有量、シリカ-アルミナ比などが挙げられるが、この中でモルデナイト含有率を決定し、その有効度を知ることが最も重要と考えられる。

ゼオライト含有率の測定法としては、陽イオン交換容量^{2),3)}、X線回折²⁾、窒素吸着量⁴⁾等が、詳しく検討されているが、天然ゼオライトに含まれる非晶質部分の影響について、あるいはこれら測定法間の関連性についての検討はあまりなされていない。また、触媒反応を取り扱う側からこれらの測定法をみると、触媒活性を調べる以上に時間、手数がかかるとされるものもあり、簡便な方法で触媒活性が予測できることが望ましい。

以上のことを考慮して、国内各地の天然モルデナイトを集め、メタキシレンの異性化と不均化活性を調べ触媒用素材としてのスクリーニングを行うと同時に、モルデナイト含有率についてもいくつかの測定法を比較検討し、天然モルデナイト中のゼオライト成分の触媒としての有効性について考察を行った。

2. 実 験

2.1 モルデナイト

天然モルデナイトは以下のものを使用した。

NMF : 福島県白河産

NMS : 宮城県白石産

NMT : 福島県岩瀬郡天栄村産

NMO : 北海道山越郡長万部産

NMK : 福島県郡山産

NMY : 秋田県平鹿郡大森町八沢木産

また、モルデナイトの標準品として、Norton 社製合成モルデナイト (Z) を用い、触媒活性および陽イオン交換容量の測定には粉末状の Zeolon 100-NA を、水および空気吸着量の測定にはペレット状の Zeolon 900-NA (no binder 品) を使用した。

2.2 触媒活性測定

メタキシレン (*m*X) の異性化と不均化活性を前報¹⁾と同じ方法で測定した。その概略を次に示す。

(1) 触媒調製法 天然モルデナイト、および Zeolon 100-NA を NH₄Cl 水溶液で処理し、3 mmφ×2 mm に打錠成型し、500°C で活性化し触媒とした。(HZ, HNMF, HNMS 等)

(2) 反応方法 固定床流通式反応装置を用い、圧力 30 kg/cm²・G, H₂/*m*X モル比 8 と一定にし、W/F (g・hr/mol)、および反応温度を変化させて反応を行った。

2.3 X線回折測定

天然ゼオライトをメノー乳鉢中ですりつぶし、200~250 メッシュに整粒し、MgO 粉末を全体の 20 wt% となる様に加え、十分振とう混合した後、アルミニウム製ホルダーに詰めてX線回折を測定した。検量線は Zeolon 100-NA を 100% モルデナイトとみなし、これを無定形シリカで希釈し、内部標準として MgO を全体の 20 wt% になる様に加え、モルデナイト (202) 面対 MgO (200) 面のピーク面積比を測定することにより作成した。測定条件を以下に示す。

回折装置 : North American Philips 社製粉末回折計

X 線 : Cu-K_α, Ni フィルター

検出器 : シンチレーション計数管

走査速度 : 0.25°/min

走査範囲 : 24~27° (モルデナイト), 40~44° (MgO)

時 定 数 : 5 sec

2.4 陽イオン交換容量 (CEC) 測定

天然ゼオライトを 100 メッシュ以下に粉碎し、約 1 g をガラススカラムに充てんする。2 規定の酢酸アンモニウム水溶液 100

昭和 56 年 2 月 23 日受理

*1) 東レ株式会社基礎研究所 (248 神奈川県鎌倉市手広 1, 111)

*2) 東レ株式会社川崎工場 (210 神奈川県川崎市川崎区浮島町 11-4)

ml を約 12 時間かけて通しアンモニウム交換を行った後、十分水洗し、110℃ で乾燥した後 デュマ法（測定器 Coleman Nitrogen Analyzer）により窒素含有量を測定した。この時の基準となるモルデナイト重量は 110℃ における吸着水分を含んだ値なので、別途 110～500℃ 間の揮発水分量を求めこの水分量を補正した重量を用いて CEC 値を求めた。

2.5 水吸着量測定

試料を 16～32 メッシュに整粒し、500℃、1 時間焼成した後、約 1g をガラス製吸着管に充てんし、Fig. 1 に示した装置により水吸着量を求めた。測定条件は水蒸気分圧 4.0 mm

Fig. 1 Apparatus for the Water Adsorption Method

Fig. 2 Apparatus for the Air Adsorption Method

Hg, 温度 25℃ であり、水吸着量は 500℃ で焼成したゼオライト 100g に対する水の吸着 g 数で表した。

2.6 空気吸着量測定

使用した装置の概略を Fig. 2 に示した。試料を 40～60 メッシュに整粒した後、10 wt% 硝酸ナトリウム水溶液で 6 回イオン交換処理し、測定試料のカチオンをできるだけ Na 型にそろえた。これら Na 型モルデナイトを乾燥し、550℃ で 1 時間焼成した後、約 1g をステンレス製計量管に充てんする。計量管をガス・サンプラーに取り付け、空気（ボンベ入り）を流して空気の吸着を行わせる。次で、ガス・サンプラーを切り換え、吸着成分をキャリアーガスのアルゴンで脱離させ、ガスクロマトグラフィーで酸素、窒素両成分を定量する。定量は絶対検量線法により行った。定量した酸素、窒素の合計量から、配管部および計量管内の空げき部の空気量を差し引いて空気吸着量を求めた。測定は 20℃、大気圧下で行った。

3. 結 果

3.1 天然モルデナイトの触媒活性

試料をアンモニウム交換して酸型となし、キシレン異性化触媒としての特性を、 mX を用いた異性化と不均化反応で調べた。反応結果を Table 1 に示した。異性化反応については Eq. (1) の一次式、不均化反応については Eq. (2) の二次式を用いて反応速度定数を求め、アレニウス式で結果を整理した。

異性化反応 $k_i = \ln \frac{mX_o - mX_e}{mX - mX_e} / (W/F)$ (1)

不均化反応 $k_d = \left(\frac{1}{X} - 1 \right) / (W/F)$ (2)

- k_i, k_d : 反応速度定数
- mX_o : 原料中の mX 含有率
- mX : 生成液中の mX 含有率
- mX_e : mX の熱力学的平衡組成
- X : 生成液中のキシレン含有率 (各モル分率)

Table 1 Reaction of *m*-Xylene over Natural Mordenite Catalysts (mol%)

Mordenite		HZ	HNMF	HNMS	HNMT	HNMO	HNMK	HNMY
W/F (g·hr/mol)		5	20	15	20	20	20	20
300℃	T	0.4	—	—	0.3	0.2	0.2	—
	<i>p</i> X	6.0	—	—	9.5	6.3	4.1	—
	<i>m</i> X	87.7	—	—	82.8	88.1	92.5	—
	<i>o</i> X	5.4	—	—	7.2	4.6	3.1	—
	TMB	0.4	—	—	0.2	0.1	0.1	—
320℃	T	1.4	2.0	1.0	0.8	0.6	—	0.1
	<i>p</i> X	10.2	17.9	15.8	14.8	11.1	—	3.3
	<i>m</i> X	78.1	62.8	69.2	71.7	79.0	—	94.1
	<i>o</i> X	9.0	15.4	13.1	12.0	8.9	—	2.5
	TMB	1.2	1.8	0.9	0.7	0.4	—	0.0
340℃	T	3.5	4.9	2.6	2.1	—	0.8	0.1
	<i>p</i> X	13.6	19.7	19.2	18.9	—	14.7	5.4
	<i>m</i> X	67.3	53.0	59.0	60.6	—	71.7	90.4
	<i>o</i> X	12.3	17.6	16.8	16.4	—	12.2	4.0
	TMB	3.2	4.8	2.4	1.9	—	0.7	0.1
360℃	T	6.6	9.2	6.1	—	—	—	—
	<i>p</i> X	15.5	18.9	20.0	—	—	—	—
	<i>m</i> X	57.5	45.6	50.0	—	—	—	—
	<i>o</i> X	14.2	17.5	18.1	—	—	—	—
	TMB	6.1	8.8	5.9	—	—	—	—

Fig. 3 Arrhenius Plots for *m*-Xylene Isomerization

Fig. 4 Arrhenius Plots for *m*-Xylene Disproportionation

異性化と不均化のアレニウスプロットを **Figs. 3, 4** に示した。天然モルデナイト系触媒は見かけの活性化エネルギーが合成モルデナイトより低くなっているが、触媒活性が大きく異なる

割にはその差は小さい。そこで、これらの触媒の活性化エネルギーを一定とみなして、反応温度 340°C における反応速度定数で各触媒の活性を比較した。各触媒の 340°C での異性化と不均化の反応速度定数を **Table 2** に示した。

3.2 モルデナイト含有率の測定

各天然モルデナイト中のゼオライト含有率を推定するため、X線回折、CEC、水吸着量、および空気吸着量の測定を行った。なお、これらの試料はX線回折分析、および電顕写真観察によりクリノプチロライトを含まないモルデナイト系天然ゼオライトに限定したので、本測定結果はモルデナイト含有率に直接対応することになる。X線回折の測定結果を **Table 3** に、その他の測定結果を **Table 4** に示した。それぞれの測定法については次の様な考え方でモルデナイト含有率を計算し、結果を **Table 5** にまとめて示した。

Table 2 Reaction Rate Constant of Mordenite Catalysts (at 340°C)

Mordenite	Isomerization (W/F) ⁻¹	Disproportionation mol ⁻¹ (W/F) ⁻¹
HZ	1.8×10 ⁻¹	1.6×10 ⁻²
HNMF	1.1×10 ⁻¹	5.8×10 ⁻³
HNMS	8.4×10 ⁻²	3.0×10 ⁻³
HNMT	7.3×10 ⁻²	2.2×10 ⁻³
HNMO	5.7×10 ⁻²	1.6×10 ⁻³
HNMK	4.3×10 ⁻²	0.8×10 ⁻³
HNMY	1.0×10 ⁻²	0.1×10 ⁻³

Table 3 Experimental Results of X-Ray Diffraction

Mordenite	Mor. (202)		MgO (200)		Mor. MgO	Mor. content
	I(kcp)	π(mm)	I(kcp)	π(mm)		
Z	0.679	28.0	0.476	34.6	1.15	100%
NMF	0.270	34.6	0.402	32.4	0.72	62%
NMS	0.307	33.5	0.454	33.0	0.69	59%
NMT	0.294	33.1	0.424	33.7	0.68	58%
NMO	0.176	33.4	0.419	32.5	0.43	36%
NMK	0.151	33.1	0.424	32.8	0.36	30%
NMY	0.031	37.0	0.452	33.6	0.08	5%

Table 4 Experimental Results of CEC, Water Adsorption (*W_a*), and Air Adsorption (*A_a*)

Mordenite	CEC (meq./100 g)	<i>W_a</i> (g/100 g)	<i>A_a</i> (ml/g)
Z	241	11.3	20.4
NMF	206	9.0	15.8
NMS	191	9.8	15.5
NMT	203	8.6	14.7
NMO	162	7.8	8.6
NMK	142	6.0	8.6
NMY	71	2.9	1.3

Table 5 Calculated Mordenite Content

Natural Mordenite	X-Ray Diffraction	CEC	Water Adsorption	Air Adsorption
NMF	0.62	0.78	0.80	0.77
NMS	0.59	0.72	0.87	0.76
NMT	0.58	0.77	0.76	0.72
NMO	0.36	0.61	0.69	0.42
NMK	0.30	0.54	0.53	0.42
NMY	0.04	0.27	0.26	0.06

(1) X線回折法 天然ゼオライト中のモルデナイトは合成モルデナイトに比べ結晶の成長が不十分で、X線回折のピークがブロードになり、その傾向はモルデナイト含有率の低いもの程顕著となる。従って、モルデナイト含有率はピークの高さ(I)×半価幅(π)で表されるピーク面積により、既に述べた検量線を用いて求めた。

(2) CEC 法 天然モルデナイトは産地により Na, K, Ca等のカチオン組成、およびシリカ/アルミナ比が異なり、またモルデナイト部分のみの組成を求めることができないので、標準となる CEC を決めることは難しい。しかしながら、モルデナイト含有率の比較的高い天然モルデナイトの Si/Al 比を蛍光 X 線法で分析したところ、4.6~5.6 の範囲にあったので、 $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}) 1/6 \cdot \text{AlO}_2 \cdot (\text{SiO}_2)_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ でモデル化された化学式⁵⁾を適用することにした。本化学式から計算される CEC 値は無水状態で 265 meq./100 g となるので、この値を規準にしてモルデナイト含有率を求めた。なお、ここで使用した合成モルデナイトの Si/Al 比を蛍光 X 線により分析したところ 5.3 であり、この時の化学式 $\text{NH}_4 \cdot \text{AlO}_2 \cdot (\text{SiO}_2)_{5.3}$ から計算される無水ベースの CEC は 253 meq./100 g となるので、実測値の 241 meq./100 g とは比較的良好に一致していると思われる。

(3) 水吸着法 ゼオライトは水分に対し非常に強い吸着力を示すので、市販ゼオライトの品質規格の項目として水吸着量が採用されることが多い。水の吸着はゼオライトの空洞容積によりほぼ一義的に決まると考えられ、天然モルデナイトで問題となるカチオンの種類、Si/Al 比、およびきょう雑物などの影響を受けにくい測定法といえる。そこで、ここでは合成モルデナイト(Z)の水吸着量 11.3 g/100 g を規準にしてモルデナイト含有率を求めた。

(4) 空気吸着量 モルデナイトは窒素に対する吸着力が強いので、空気分離用吸着剤として実用化された例⁶⁾があり、窒素吸着量により合成モルデナイトの結晶化度を判断することも可能である⁷⁾。ゼオライトにおける空気吸着量はカチオンの種類により変化するので⁸⁾、天然モルデナイトは Na イオンで処理した後測定を行った。モルデナイト含有率の算出は合成モルデナイト(Z)の空気吸着量 20.4 ml/g を規準にして行った。

4. 考 察

4.1 モルデナイト含有率の推定

Table 5 に示されるモルデナイト含有率は各測定法間でかなり異なった値を示している。また、一部の測定法は明らかにモルデナイト以外の成分をも測定していると思われるので、モルデナイト成分のみを定量していると考えられるX線回折法を中心に、各測定法の関係を調べた。なお、各測定法において計算されたモルデナイト含有率をそれぞれ、 M_{XO} (X線回折法)、 M_{CO} (CEC 法)、 M_{WO} (水吸着法)、 M_{AO} (空気吸着法)で表した。

(1) X線回折法と CEC 法の関係 両測定法から求められたモルデナイト含有率の対応関係を Fig. 5 に示した。Fig. 5 における両者の関係は次式で良く整理される。

$$M_{CO} = 1.1 M_{XO} + 0.3(1 - 1.1 M_{XO})$$

両測定法の問題点として CEC 法ではモルデナイト以外の成

分にも塩基交換点があること⁹⁾、X線回折法ではモルデナイトの結晶不整²⁾、または結晶性が不十分のため反射能が低下することが挙げられる。先の式からこれらの点を考察すると、モルデナイト成分以外の非晶部分の CEC はモルデナイトの約3割に相当し、またモルデナイト成分のX線回折の反射能は合成品より約1割低目になっていると解釈される。天然ゼオライト中の非晶質部分の CEC は成因、産地等により異なると思われるが、渡辺等の測定結果⁹⁾では、40~80 meq./100 g (含水ベース)の範囲に入るので、非晶質部分の CEC をモルデナイトの約3割 (含水ベースで 70 meq./100 g) で代表近似させる本補正法は妥当な値と思われる。

(2) X線回折法と水吸着法の関係 両者の関係を Fig. 6 に示した。ここでも $M_{WO} = 1.1 M_{XO} + 0.3(1 - 1.1 M_{XO})$ という関係がみられ、非晶質部分の水吸着能がモルデナイトの約3

Fig. 5 Relation between X-Ray Diffraction and CEC

Fig. 6 Relation between X-Ray Diffraction and Water Adsorption

Fig. 7 Relation between X-Ray Diffraction and Air Adsorption

割に相当するとすれば前記 (1) と同様の考え方で整理できる。なお、**Fig. 6** において NMS と NMO はモルデナイト含有率に比べ高目の水吸着量を示していると思われ、水蒸気分圧を下げて非晶質部分の影響を少なくするか、焼成温度をより高くして非晶質部分の吸水力を低下させる必要があると考えられる。

(3) X線回折法と空気吸着法の関係 両者の関係を **Fig. 7** に示した。空気の吸着はゼオライト中のカチオン上に存在する静電場と窒素、酸素分子の四極子モーメントとの相互作用に基づくと考えられている^{9),10)}。Si/Al 比の高いモルデナイトではこの静電場が強いので、空気がゼオライト上に特異的に吸着していると思われ、両者の関係は原点を通る以下の式で整理される。

$$M_{AO}=1.2\,M_{XO}$$

非晶質部分の空気吸着能を確認するため、酸性白土、Na-ベントナイトを 550°C で焼成し、空気吸着量を測定したところ、前者が 0 ml/g、後者が 0.6 ml/g であった。従って、本測定法では非晶質部分の空気吸着量は無視できると考えられる。次に、空気吸着法の定量性について考察する。既に述べた様に、X線回折法ではモルデナイトが約 1 割低目に定量されるとするのなら、上の式は天然モルデナイトの空気吸着量が合成品より約 1 割多いことを表す。この原因として、天然モルデナイト中のカチオンが、ここで用いた様なイオン交換処理では完全な Na 型に交換されていないことが考えられる。天然モルデナイト中に比較的多く存在している Ca イオンで合成モルデナイトを処理し、空気吸着量を測定すると、25.3 ml/g という値が得られ、カチオンのちがひによる吸着量の変化が大きいたことが示された。天然モルデナイトのカチオン成分を一種類にそろえたり、またはカチオン成分のみを分析するのは難しいので、基準となる空気吸着量を決めることはできないが、この様な方法において Na 型より 1 割多い 22.5 ml/g を基準の空気吸着量としても大体のモルデナイト含有率を推定できると思われる。

以上の考察から、それぞれの測定法は次の様な補正を加える

Table 6 Corrected Mordenite Content

Natural Mordenite	X-Ray Diffraction	CEC	Water Adsorption	Air Adsorption
NMF	0.68	0.69	0.71	0.70
NMS	0.65	0.60	0.81	0.69
NMT	0.64	0.67	0.66	0.65
NMO	0.40	0.44	0.56	0.38
NMK	0.33	0.34	0.33	0.38
NMY	0.04	0.00	0.00	0.06

ことにより、モルデナイト含有率の推定が可能と考えられる。

X線回折法： $M_X=M_{XO}\times 1.1$

CEC 法： $M_C=(\text{CEC}/265-0.3)\div 0.7$

水吸着法： $M_W=(W_a/11.3-0.3)\div 0.7$

空気吸着法： $M_A=A_a/22.5$

M_X, M_C, M_W, M_A ：補正後のモルデナイト含有率

W_a ：水吸着量

A_a ：空気吸着量

この様な方法で求められたモルデナイト含有率を **Table 6** に示した。水吸着法の一部の値を除いて、各測定法間で良い一致がみられ、各天然モルデナイト鉱物中のモルデナイト含有率を **Table 6** から推定することができる。モルデナイト含有率を決めるにはこれらの方法を併用するのが好ましいが、ゼオライト構造の決定が同時に行えるX線回折法が触媒分野では最も適した方法と考えられ、また空気吸着法は操作が触媒操作に似ており、簡便さにおいて好ましい方法といえる。

4.2 天然モルデナイトの触媒活性

触媒活性面での天然モルデナイトの有効性を明らかにする目的で、各天然モルデナイトの mX に対する異性化活性と不均化活性の関係、およびモルデナイト含有率と異性化活性の関係を調べた。反応温度 340°C における異性化と不均化の反応速度定数の両対数プロットを **Fig. 8** に、X線回折法から求めら

Fig. 8 Relation between Rates of Isomerization and Disproportionation

Fig. 9 Relation between Relative Isomerization Activity and Mordenite Content

れるモルデナイト含有率 (M_X) と合成モルデナイトに対する異性化反応の比活性 (k_i/k_z) の関係を Fig. 9 に示した。Fig. 8 においては、HNMF から HNMY まで異性化活性が約 15 倍異なるにもかかわらず、前報¹⁾で観察された $k_d \propto (k_i)^2$ なる関係がこれらの天然モルデナイトに成立していることが示される。従って、天然モルデナイトを触媒として利用する場合、対象とする反応の次数が 2 次以上の場合は、モルデナイト含有率の低下に対し指数関数的に活性が低下する可能性がある。一方、キシレンの異性化反応ではモルデナイト含有率に応じた活性を示し、Fig. 9 からモルデナイトの有効度を推定することができる。Fig. 9 におけるモルデナイト含有率と異性化比活性の関係は、HNMF を除いて、 $k_i/k_z = 0.7 M_X$ で整理される。天然モルデナイト中の非晶質部分の活性は、接触分解用触媒として開発された合成シリカ-アルミナ触媒の活性ですら、合成モルデナイトの 1/30 であったことからも、ほとんど無視しうると考えられる。また、 mX の分子径がモルデナイトの細孔径に近いので、大部分のモルデナイトにおいてはモルデナイト成分の約 7 割以上の細孔が有効に利用されていると思われる。なお、Fig. 9 で HNMF はこれらの天然モルデナイト中で最も高い活性を示しているが、Table 6 の各測定法からモルデナイト含有率は約 70% と考えられるので、この触媒ではモルデナイトの有効度が 90% 近くにも達していると思われる。

以上の結果は、天然ゼオライトにおいてモルデナイト成分の 70~90% が触媒として利用されていることを示しているが、この利用度については次の二つの要因が考えられる。その一つは天然ゼオライト中の非晶質物質による細孔の閉そく作用であり、従来、天然ゼオライトの利用を考える場合はこの要因が最も重要と考えられていたものである¹¹⁾。他の要因は、天然ゼオライト中ではゼオライトの結晶の成長度に分布があり、ある程度以下の成長度のモルデナイトでは合成モルデナイトに相当する触媒活性を示さないと考えることである。今回の実験結果だけではこの二つの要因を明確に区別することは難しいと思われ

るが、モルデナイト含有率にそれ程差のない HNMF, HNMS, HNMT の異性化と不均化の活性が一連の天然モルデナイトと同じ関係にあることから主たる要因は後者にあると考えられる。すなわち、これらの天然モルデナイトの活性が単に細孔の閉そく率によるならば k_i と k_d には一次の比例関係が成立するはずであり、また HNMF の閉そく率が他のものより小さいとすれば Fig. 8 において k_i と k_d の関係は他の天然モルデナイトの延長線より下に来なければならない。前報¹⁾において天然モルデナイトではモルデナイト含有率と結晶の成長度に比例的関係が認められることを考察したが、既に述べた様に両者の関係は一律に決まっているわけではないことが示された。従って、触媒活性を推定するには結晶の成長度についてさらに検討を加える必要があるが、この中には結晶格子の不整合結合に基づくものも含まれるので、分析的手段でこの点を測定するのは難しいと思われる。なお、触媒活性と X 線回折には、ある程度の結晶の成長度が必要であるという共通点がみられ、特に白河産天然モルデナイトでは、合成モルデナイトに対する異性化の比活性 ($k_i/k_z = 0.61$) と X 線回折のピーク面積比 ($M_{XO} = 0.62$) がほぼ等しいという結果が得られた。

5. 結 言

(1) 天然モルデナイト鉱物中のモルデナイト含有率は X 線回折法、CEC 法、空気吸着法をそれぞれ適当な補正を加えれば何れの方法でも推定可能と考えられる。この中で X 線回折法はゼオライト構造も同時に求まり、他のきょう雑物の影響を比較的受けにくいので触媒研究分野に最も適した方法と考えられる。また、空気吸着法は操作の簡便さにおいて好ましい測定法といえる。

(2) 以上の方法で求められた各天然モルデナイト中のゼオライト含有率は以下の様な値である。

白 河 産 : 70%
 白 石 産 : 65%
 天 栄 産 : 65%
 長万部産 : 40%
 郡 山 産 : 35%
 八沢木産 : 5%

(3) 天然モルデナイトを NH_4Cl 水溶液で処理して得られる触媒においては、含有するモルデナイトの 70~90% が触媒成分として有効である。この有効度低下の原因として、非晶質物質による細孔の閉そく作用と成長度の不十分なモルデナイト結晶の存在が考えられるが、後者の方がより重要と考えられる。

(4) 白河産、白石産、天栄産天然モルデナイトはキシレン異性化触媒として好ましい素材であることが示された。しかしながら、天然モルデナイトの触媒活性は対象とする反応の次数が 2 次以上の場合は、モルデナイト含有率の低下の指数関数的割合で活性が低下する可能性がある。

References

- 1) Inoue, T., Sato, M., *J. Japan Petrol. Inst.*, **24**, (5), 160 (1981), Japan 78 14541, 74 40213, 74 39968, 75 22538.
- 2) Sudo, T., Hayashi, H., Nishiyama, T., Chin, K.,

- J. Clay Sci. Japan*, **2**, 126 (1963).
- 3) Watanabe, H., Yasuno, S., *J. Clay Sci. Japan*, **5**, 80 (1966).
 - 4) Marvin, F. L. J., *J. Catal.*, **52**, 425 (1978).
 - 5) "Zeolite-Kiso to Ouyo", 303 (1975), Koudansha (講談社).
 - 6) "Zeolite to Sono Riyo", 94 (1967), Gihoudo (技報堂).
 - 7) Japan. 66 17854.
 - 8) "Zeolite Molecular Sieves", 693 (1974), Wiley.
 - 9) Stamires, D. N., *J. Chem. Phys.*, **36**, 3174 (1962).
 - 10) Neddenriep, R. J., *J. Catal.*, **28**, 293 (1968).
 - 11) Takahashi, H., *J. Clay Sci. Japan*, **2**, 153 (1963).

Summary

Conversion of Aromatic Hydrocarbons with Zeolite Catalysts (Part 3) Natural Mordenites as Xylene Isomerization Catalyst

Takeshi SONODA*¹⁾, Takehisa INOUE*¹⁾ and Masaki SATO*²⁾

Studies were made on the catalytic activity and the mordenite content of natural mordenite found in various parts of Japan for the development of xylene isomerization catalyst.

The catalytic activity was tested by using a fixed bed flow apparatus (**Table 1**). The mordenite content, which is the most important factor to determine whether natural mordenite could be used as catalyst, was estimated by X-ray diffraction, cation exchange capacity, water adsorption, and air adsorption methods (**Tables 3,4**). With these methods the mordenite content as found had to be corrected to give a consistent result (**Table 6**). Among these methods used, the X-ray dif-

fraction seemed to be the most suitable, because it could determine the type of zeolite, and it was, moreover, not affected by the contaminants found in the natural mordenite. Next to this method, the air adsorption method was preferable because of its operational ease and convenience.

It is concluded that samples of natural mordenite mined at Shirakawa, Shiroishi and Tenei are comparatively suitable for catalyst preparation, because their mordenite contents were relatively high, 65—70%, and because about 70—90% of the mordenite crystals—rather high percentage—could be utilized as catalyst. It is also shown that the fraction of the mordenite crystals which can be utilized as catalyst is affected more by the growth rate of mordenite crystals than by the fraction of the mordenite pore openings blocked.

*¹⁾ Basic Research Laboratories, Toray Industries Inc. (1, 111, Teburo, Kamakura, Kanagawa 248).

*²⁾ Kawasaki Plant, Toray Industries Inc. (11-4, Uki-shima, Kawasaki, Kanagawa 210)

Keywords

Isomerization, Mordenite content, Natural mordenite, Xylene