

《解説》

ゼオライト触媒の活性劣化

増田隆夫，橋本健治

京都大学工学部化学工学教室

ゼオライト固体触媒は、その結晶内に低級炭化水素の分子サイズとほぼ同じサイズの径の細孔を持つため、高い形状選択性を示す。しかし、その細孔構造に起因する劣化は従来の金属酸化物触媒に見られない特異なものである。本解説では、コーク付着とシントリングにともなう劣化を解説する。コーク付着では、コークの生成機構、温度依存性、酸特性の影響、付着場所、劣化機構、拡散係数の変化、劣化のモデル、燃焼再生反応を取り扱い、ゼオライトの細孔構造と酸特性と関係づけて述べる。コーク付着した触媒の燃焼再生反応では触媒は高温・水蒸気雰囲気下にさらされる。この条件下ではシントリングが進行し、脱アルミ等がおきて触媒活性は不可逆的に劣化する。シントリングについては、その機構と対応策についてふれる。

1. はじめに

ゼオライト触媒は、固体酸触媒の一つであり、その結晶内に0.3～0.8 nmの径のマイクロ孔を持つため、従来の触媒には見られない高い形状選択性を示す。そのため、ゼオライト触媒は石油化学に代表される化学工業分野に限らず、多くの化学反応に使用されている。

触媒の本来の定義は『触媒は反応の前後において不変であり、化学平衡に影響を与えず、化学反応の速度のみを著しく増加あるいは減少させるもの』¹⁾であり、触媒には劣化とか寿命という概念は無かった。しかし、実際の反応操作においては反応の経過時間(触媒の使用時間)と共に活性が変化する。これを触媒の活性劣化という^{2～5)}。

劣化の原因として次の3つに大きく分けられる。

- (1) 反応と同時に起こる有害物質の吸着(被毒)、
- (2) 炭素質(コーク)の付着による活性点の減少、
- (3) 高温下のシントリング(焼結)による触媒の活性劣化。

(1)の被毒とは触媒毒が触媒活性点に吸着して触媒活性を低下させるものである。例えば、ゼオライトへのピリジンやキノリンなどの塩基性有機物や、Na金属による被毒がそれに相当する。

(2)のコーク付着では反応物、中間体そして生成物がそれぞれ副反応を起こし、炭素質物質を析出させる。その結果、酸点が被覆されたり、細孔が閉塞されて反応物質が酸点に到達できなくなり、見かけ

の触媒活性が低下する^{6,7)}。また、Ni金属が付着するとNiが脱水素反応に活性であるため、コーク生成が促進される。

(3)シントリングの定義は、“ある雰囲気下の加熱により触媒が熱的安定状態に移行する。その過程で、触媒の比表面積が減少したり活性中心となりやすい結晶の格子不整組織が減少もしくは消失する現象”である。ゼオライト触媒は熱力学的に不安定な状態、もしくは準安定状態の物質であるためにシントリングの現象はさけられない。シントリングを受けると、ゼオライト骨格からの脱アルミや、骨格構造の破壊が進行する⁸⁾。一般に、シントリングは被毒やコーク付着した触媒を燃焼再生する時に進行する。また、V金属は付着すると高温・水蒸気雰囲気下で、ゼオライトの骨格構造の破壊が促進される。

見かけの活性劣化と、上記の各劣化の間の関係を図1に示す。新触媒の反応速度を $(-r_{Am})_0$ として任意の反応時間での反応速度を $(-r_{Am})$ としている。反応の進行とともに(1)と(2)に起因する劣化により $(-r_{Am})/(-r_{Am})_0$ の値が低下する。プロセスの上で必要な目的物の生成速度が得られなくなる前に、触媒は再生される。再生反応では被毒物質とコークは燃焼除去される。その際に、触媒は高温下、酸化および水蒸気雰囲気(被毒物質やコークに含まれる水素の燃焼による水蒸気発生)にさらされる。そのため、シントリングが進行し、活性は完全に元に戻らない。工業的には反応と再生が繰り返され、最

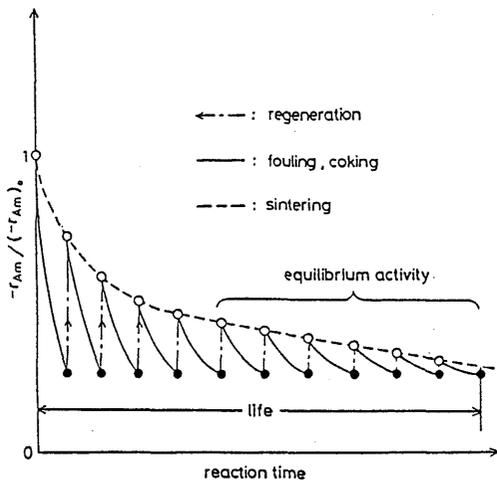


図1 被毒、コーク付着とシンタリングによる活性低下

最終的に再生しても活性がある許容値に戻らないときに、触媒は交換される。そのときまでの使用時間が触媒の寿命となる。

このように、(1)の被毒(Na金属による被毒の場合は再生不可)と(2)のコーク付着は、再生可能な劣化である⁹⁾。しかし、(3)のシンタリングは不可逆的変化であり、工業触媒の平衡活性と寿命が決定される。

(1)の被毒については反応原料の精製の問題になる。しかし、(2)のコーク付着は反応原料を高度に精製しても大なり小なり進行する。また、劣化した触媒を燃焼再生する以上、(3)のシンタリングも必ず進行する。そこで、ここでは、ゼオライト固体触媒で重要な(2)のコーク付着、そして(3)のシンタリングによる活性劣化について考える。

2. コーク付着による活性劣化

ゼオライト触媒を用いた気・固触媒反応では、まず①反応物質がガス流体から触媒粒子外表面に移動し、②粒子内のマクロ孔を拡散して、ゼオライト結晶外表面に到達する。そして③結晶内のミクロ孔内を拡散する。さらには④酸点上で反応し、⑤反応生成物がミクロ孔、そしてマクロ孔を拡散して、触媒粒子外表面へ移動し、⑥最終的にガス流体に入る。

コークは主に、④の過程で副反応として生成する。そこで、コーク付着によるゼオライト触媒の活性低下は、以下の2つに分類することができる。〔I〕生成したコークは酸点を覆い、反応物質と酸点が接触

できなくなり、触媒活性が低下する。

〔II〕生成したコークが細孔径を小さくして、③および、⑤の速度を低下する。またはコークが完全に細孔を閉塞して、内部にある酸点と反応物質が接触できず、見かけ上、酸点が消失する。

〔I〕は一般の複合酸化物触媒の活性低下の主な原因である。一方、〔II〕による活性低下は低級炭化水素の最小分子径とほぼ同じサイズの径の細孔を有するゼオライトに多く見られる。そこで、まず、〔I〕のコーク付着による酸点被覆について考え、ついで、〔II〕の細孔閉塞について概観する。

2.1 コークの生成機構^{10~22)}

一般に反応物質がオレフィンである場合には酸点からプロトンが付加されて、生成するカルボニウムイオンがコーク生成の開始剤となる。また、反応物質がパラフィンの場合には分解生成物のオレフィンが、コーク生成の開始剤となる¹⁴⁾。

GuisnetとMagnouxはUSYゼオライト、モルデナイト、HZSM-5、エリオナイトを用いて*n*-ヘプタンの反応を行い、コーク生成の機構について研究を行った¹⁵⁾。まず、*n*-ヘプタンが分解して生成した低分子のオレフィンが酸点上で反応し、環化・脱水素反応を経由してナフタレンを形成する反応機構を報告している。これを繰り返すことで、不揮発な多環芳香族が生成し、コーク前駆体となる。

反応物質が芳香族の場合には、プロトン付加(ブレンステッド酸点)で生成するカルボニウムイオン、または電子対を反応物質から引き抜く(ルイス酸点)ことで生成するカルベニウムイオンが開始剤となる。Magnouxら¹⁶⁾はUSYゼオライトを用いたトルエンの不均化反応を行い、図2に示すようなトルエンからフェナントレンやアントラセンができる機構を提案している。環化・脱水素反応が進行し、多環芳香族が形成される様子がわかる。

ピペリジンのように、反応物質の分子内に窒素原子などを含む場合も同様の反応機構を考えることができる¹⁷⁾。

パラフィンからコーク前駆体である多環芳香族が生成する反応機構を、USYを用いた*n*-ヘキサンの反応を例に模式的に図3に示す²⁰⁾。また、図中には示されていないが、生成したオレフィンや単環芳香族は酸点上で付加反応を受け、さらに環化・脱水素反応によってコーク前駆体である多環芳香族となる。この反応機構は付着したコークを分析することで調べることができる。

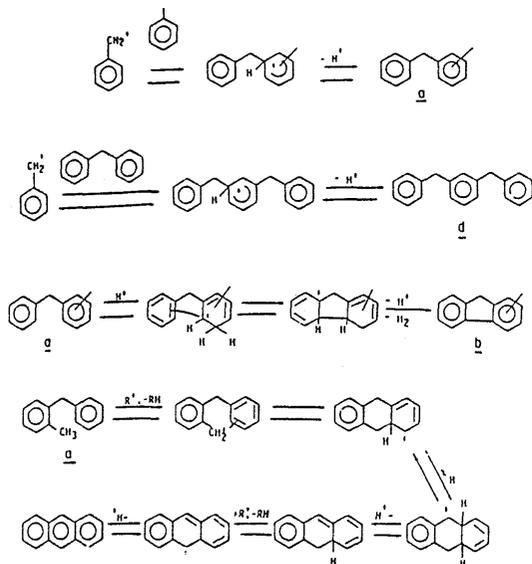


図2 酸点上でのトルエンの高分子化の機構

コークの分析ではまず、ゼオライトを弗化水素溶液で溶かし、ジクロロメタンで溶媒抽出する。ついで、ジクロロメタンの溶液に溶解した物質はガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、H-NMR、GC-MSで分析する。溶けない部分は元素分析により水素原子と炭素原子の比 H/C を測定するとともに、電子顕微鏡や EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) により物理的特性を調べる^{15, 18)}。

図4はエリオナイトを用いた *n*-ヘプタンの反応で生成したコークをガスクロマトグラフィーで分析した結果を示す¹⁹⁾。コーク付着量が 0.5 wt% では2環程度の芳香族がコークの主成分であるが、5 wt% になると、3~4環の芳香族が中心となる。また、

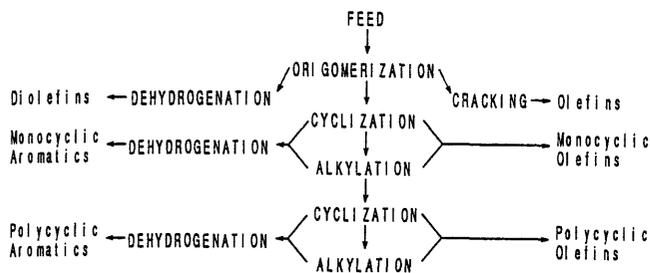


図3 Reaction pathways in the formation of minor products. The spectrum of minor products observed suggests this generalized pathway for their formation from *n*-hexene. A definite progression of dehydrogenated species toward aromatic product was noted.

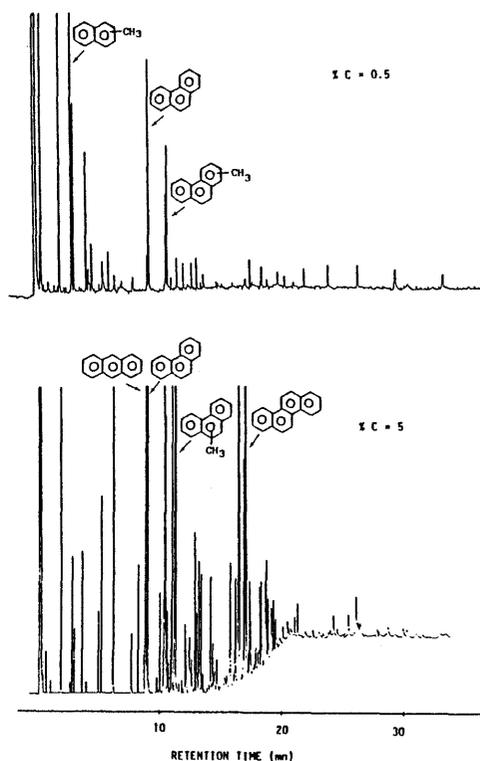


図4 Gas-phase chromatograms of solvent extracts obtained after dissolution of the zeolite by hydrofluoric acid. The formulas of the main components are indicated.

酸点上で水素移行反応が進行して H/C が1よりも小さいコーク(ベンゼンよりも水素の比率が小さい)は溶媒で抽出できなくなる。図5はコーク中の H/C 値と溶媒抽出量をコーク付着量に対して点綴した結果を表わす¹⁹⁾。コーク付着量が増加するに従い、H/C 値は下がって行く。同様に溶媒抽出量(*R*)も下がって行く。ただし、*R*は0.5~1 wt%で増加している。これは、この範囲では見かけ上コークと思われる物質の多くは吸着している低級炭化水素(イソブテン等)であり、弗化水素処理の間に揮発するためである。

図6はコーク中の全水素原子の内、芳香族型水素の割合(H_{AR})をコーク付着量に対して点綴した結果を示す¹⁵⁾。芳香族型の水素原子がコーク付着量の増加にともない増えている様子がわかる。ZSM-5 については

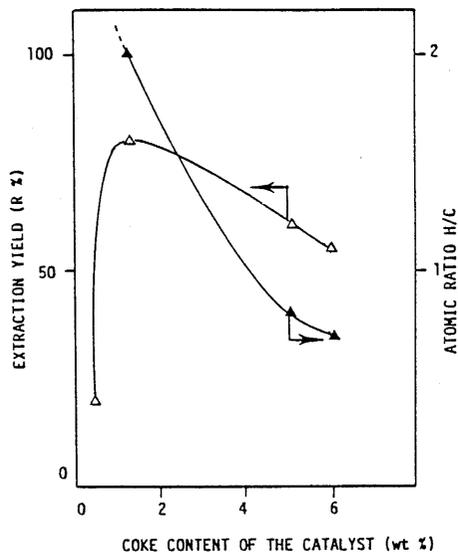


图5 Yield coke recovered in methylene chloride (R) and atomic H/C ratio as functions of the coke content (wt %).

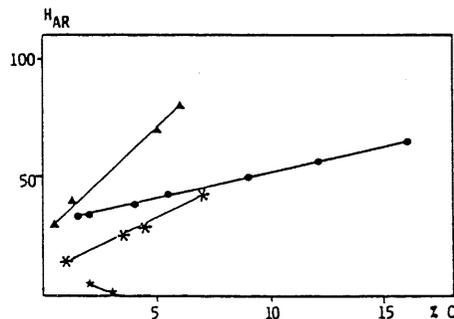


图6 Analysis of the soluble coke H NMR: Change in the percentages of aromatic protons (H_{AR}) versus the coke percentage (%C). USHY (●), HMOR (★), HZSM5 (*) and HERI (▲).

表1 Formulae of the main components of the coke soluble in methylene chloride.

Coke (wt%)	Main families	Main components		
		Formula	bp ₇₆₀	Size Å
0.5		C ₁₁ H ₁₀	240	6 × 7
		C ₁₅ H ₁₂	340	6.5 × 8.5
1.2 and 5		C ₁₄ H ₁₀	340	6.5 × 8.5
		C ₁₈ H ₁₂	450	6 × 9.5
		C ₁₈ H ₁₂	450	6.5 × 12
		C ₂₂ H ₁₄	450	8.5 × 13.5
		C ₂₈ H ₁₆	450	8.5 × 15
		C ₁₄ H ₁₂	300	6 × 9.5
		C ₁₈ H ₁₄	375	8.5 × 12
		C ₂₂ H ₁₆	450	8.5 × 15
		C ₂₆ H ₁₈		10 × 15
		C ₃₀ H ₂₀		13 × 15
6		C ₁₄ H ₁₀	340	6.5 × 8.5
		C ₁₈ H ₁₂	450	6 × 9.5
		C ₁₈ H ₁₂	450	6.5 × 12

後述するように細孔の影響でパラフィン型のコークが多く、芳香族型の水素は増えていない。これらの沸点は高く(表1¹⁹⁾、また高分子化することで拡散が遅くなり、事実上酸点上で形成された後は、酸点を覆ってしまい、さらなる脱水素を受けるため、コークとみなすことができる。

2.2 コーク生成の温度依存性^{18, 28~29)}

コークの性状および生成速度は反応温度に強く影響を受ける²⁸⁾。ZSM-5を用いたトルエンのメチル化反応では、主反応の活性化エネルギーは約80kJ/mol、劣化速度の活性化エネルギーは50kJ/molである²⁴⁾。このように、主反応ほどではないが、コーク付着ともなう劣化速度の温度依存性は強い。

Moriら²⁸⁾は種々のゼオライトを用いた*n*-ヘキサンの分解反応をパルス法で行い、各パルスにおけるコークの収率を反応温度を変えて行った(図7)。図中、HMはモルデナイト、HYはY型ゼオライト、HZはZSM-5ゼオライトを表し、図説明中の数字は反応温度である。ZSM-5を除いて、コーク収率は高温ほど大きくなるのがわかる。

図8はUSYを用いたトルエンの不均化反応を行ったときに生成するコークの性状と反応温度の関係を示す¹⁶⁾。温度上昇に従い多環芳香族が高分子化し、最終的にジクロロメタンに溶けない物質(non soluble coke)になる。これは、反応温度の上昇とともに、付加反応、環化・脱水素反応が促進されるためである。

2.3 コーク生成と酸点の関係^{12, 13, 25~28)}

ゼオライト触媒の活性点である酸点の強度とコーク付着速度は密接に関係する^{12, 26~29)}。例えばオレフィンの反応を考える場合、まずオレフィンが酸点上に吸着し、カルボニウムイオンを形成し、別のオレフィン分子と結合して2量化する。それを繰り返す、順次、酸点から脱離することで主反応が進行する。しかし、酸点の強度が強すぎると、脱離速度が遅くなり酸点上での生成物の滞留時間が長くなる。その結果、生成物が脱離する前に、環化・脱水素、そして水素移行反応をうけて、多環芳香族となり、最終的にコークになる。

ゼオライトの酸点はアルミニウム原子、または、それに隣接するシラノール基であるため^{34~38)}、アルミニウム原子の量は酸点量のかわりによく用いられる。

Coqら³⁰⁾はシリカとアルミナ比(Si/Al)を変えた種々のゼオライトを用いて*o*-ジクロロベンゼン

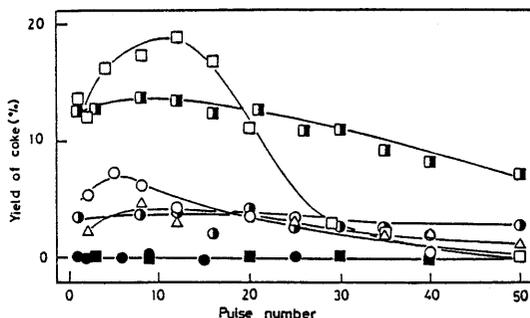


図7 The relationship between coke yield vs. pulse number: Δ =HM, 573 K; \circ =HM, 673 K; \square =HM, 773 K; \bullet =HY, 673 K; \blacksquare =HY, 773 K; \bullet =HZ, 673 K; and \blacksquare =HZ, 773 K.

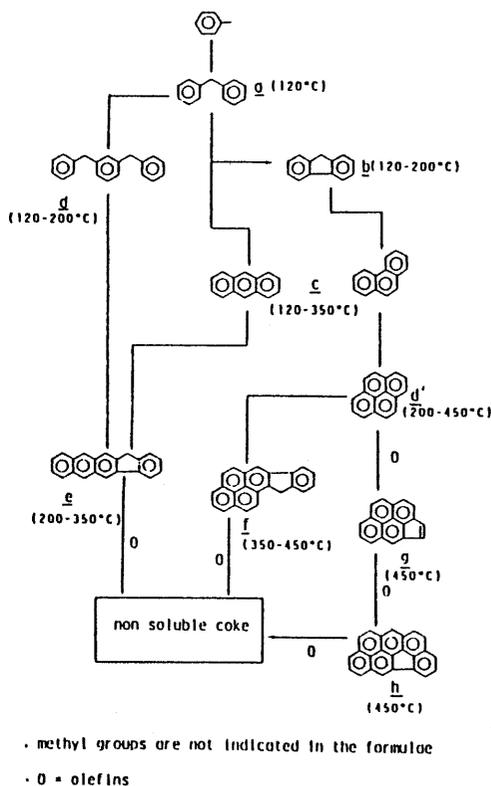


図8 Formation of the coke components: Reaction scheme.

の異性化を行い、反応速度とアルミナ含有量の関係を求めた(図9)。図中、HMORはモルデナイトを、HBETAはベータ型を、HOFFはオフレタイトを表す。アルミニウム含有量の増加とともに活性は増大するが、最大値を示したのち、急激に減少する。これは、酸点密度の増大により、酸点に吸着した炭化水素同士の反応によるコーク生成反応が促進され、

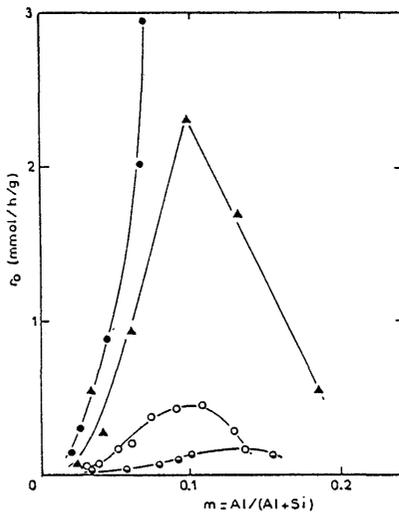


図9 Reaction rate for odCB conversion at 643 K on different zeolites as a function of aluminium content: (●) HZSM5; (▲) HMOR; (○) HBETA; (◐) HOFF.

その結果、劣化速度が増加したためである。

同様の研究は数多く見られる。Hammonら³¹⁾は $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ または SiCl_4 処理を行って脱アルミを行い、Si/Alの異なるY型ゼオライトを用いてn-ヘキサンの分解反応を行っている。Si/Al値が大きい(酸点密度の小さい)Yゼオライトほど活性劣化の程度が小さい(図10)。また、Okadaら³²⁾はSi/Al=80~3700のZSM-5をMg, Ca, Sr, Baでイオン交換して調製した触媒を用いて、メタノールの反応(MTG)を行い、Al/Si比とコーク付着量の関係を求めた(図11)。Al含有量の増加(酸点密度の増加)とともにコーク付着量が増加し、触媒寿命が短くなる。また、CoughlanとKeane¹³⁾はY型ゼオライトをNiでイオン交換して調製した試料について、ベンゼンの水素化反応を行い、アンモニア吸着量で求めた酸量とコーク付着量との間に相関があることを報告している。Moriら²⁶⁾は種々のゼオライトでn-ヘキサンの分解反応を行い、アンモニア昇温脱離スペクトル(TPD)の573K以上のアンモニア脱離量(強酸点量)とコークの収率の関係を求めた(図12)。図中、HZ, HMはそれぞれZSM-5とモルデナイトを表す。コーク付着反応は環化・脱水素反応を経由する。この反応では芳香族が生成するため、図に示されるように、コーク付着量と芳香族生成量はよく対応している。また、KargeとBoldingh³³⁾はモルデナイトを脱アルミニウムをして酸量の異なる

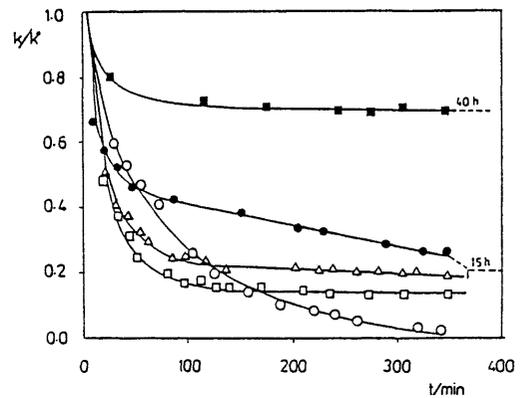


図10 Activity k relative to initial activity k^0 as function of time on stream t for different zeolites. Cracking of n -hexane at 773 K; (■) HZSM-5; (○) HY(2); (□) HY(8); (△) HY(42); (●) HY(130).

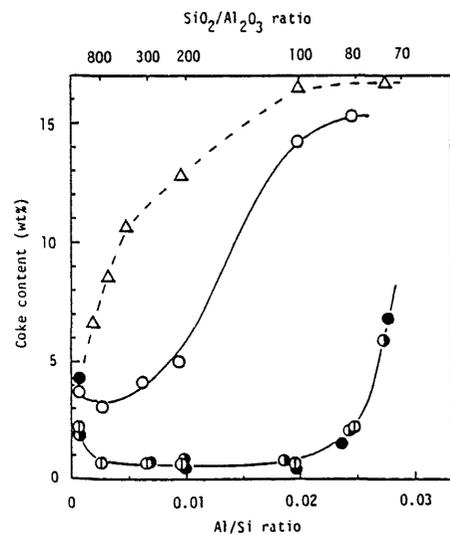


図11 Relationship between Al/Si ratio and coke content over various AE-ZSM-5 and ZSM-5 zeolites. (○) Mg-ZSM-5; (◐) Ca-ZSM-5; (◑) Sr-ZSM-5; (●) Ba-ZSM-5; (△) ZSM-5.

る試料を調製し、それを用いてエチルベンゼンの脱アルキル、不均化反応を行っている。やはり酸量の多い試料ほど劣化が早いことを見いだしている。

2.4 コーク付着場所^{10, 12, 15, 28, 39~45)}

シリカ・アルミナ等の非晶質の複合酸化物触媒は数nm~数10nmの径のマイクロ孔を有する。この場合は、粒子径が5~10nmのコーク粒子が触媒ペレット全体に分布する^{39, 40)}。一方、ゼオライトは、

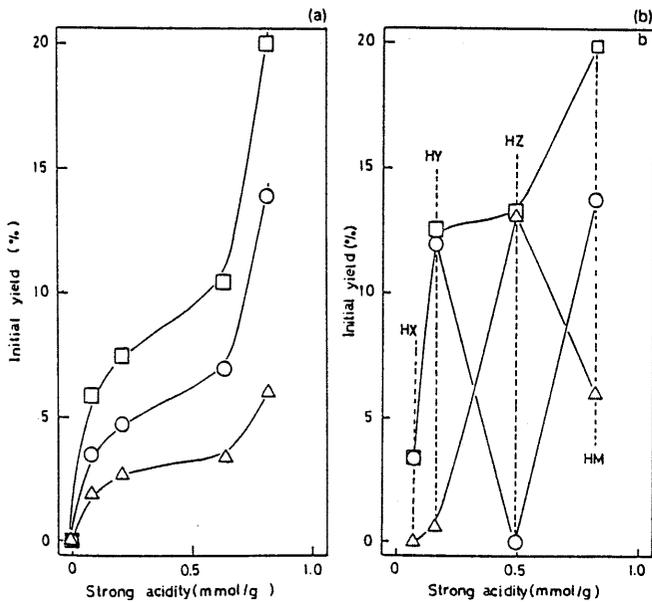


図12 The relationship between initial yield vs. strong acidity. (a) H(X)-NaM catalysts; Δ =initial aromatic yield; \circ =initial coke yield; \square =initial total (aromatic + coke) yield. (b) H-type zeolite catalysts (HX, HY, HZ, HM); Δ =initial aromatic yield; \circ =initial coke yield; \square =initial total (aromatic + coke) yield).

表2 Main components of the soluble coke for low and high coke contents; size and boiling point.

Zeolite	Coke content	
USHY	2 wt.-%	9 wt.-%
	 ($8.5 \times 9.5 \text{ \AA}$) (673-723 K)	 ($8.5 \times 12 \text{ \AA}$) (793 K)
HMOR	2 wt.-%	4.5 wt.-%
	 ($6.5 \times 8.5 \text{ \AA}$) (613 K)	 ($6 \times 12 \text{ \AA}$) (573 K-623 K)
HZSM5	1 wt.-%	7 wt.-%
	 (10 \AA) (473 K-523 K)	 ($8.5 \times 8.5 \text{ \AA}$) (673 K)
HERI	0.5 wt.-%	6 wt.-%
	 (6.5 \AA) (384 K)	 ($6.5 \times 12.5 \text{ \AA}$) (723 K)

0.数 μm ~ 数 μm の大きさの結晶を持ち、その結晶内に低級炭化水素の分子サイズにほぼ等しい径のマイクロ孔を持つため、ゼオライトの種類と反応系によってコークの付着場所がことなる。コークがゼオライト結晶の外表面に生成する場合には通常の複合酸化物触媒とほぼ同じ性状を持つが、結晶内の細孔に形成される場合は細孔構造の影響を強く受ける。

結晶内にコークが付着する場合について考えてみる。スーパーケージを有するゼオライト(エリオナイト, X, Y 型ゼオライト, モルデナイト)では、コーク前駆体がスーパーケージ内で高分子化し、その大きさはそのスーパーケージのサイズに強く影響を受ける。表2は種々のゼオライトを用いて *n*-ヘプタンの反応を行い、異なるコーク付着量について生成したコークの主成分を示す¹⁵⁾。ここで、USHYはY型を、HMORはモルデナイトを、HERIはエリオナイトを表す。全てのゼオライトについて、コーク付着量の増加にともない、生成するコークが高分子化していることが分かる。さらに、最終的な大きさは各ゼオライトのスーパーケージ、または細孔構造の影響を受けている。Y型、モルデナイト、エリオナイトはスーパーケージのサイズにほぼ等しい分子サイズのコークが出来ている。ZSM-5では、細孔の交差部分の空間(約 0.8 nm ⁴⁴⁾よりも大きなコークが得られており、結晶外表面に付着していると思われる。ZSM-5については結晶内に付着するコークは細孔径の大きさから芳香族ではなく、パラフィンに近い構造を持つものと考えられる^{13, 45)}。

2.5 コークの付着様式^{15, 19, 30, 45-49)}

スーパーケージを有するゼオライトでは、コークはスーパーケージ内に付着し、成長すると考えることで、

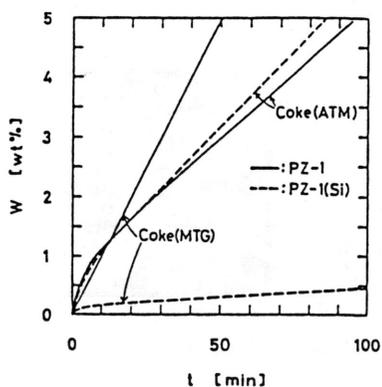


図13 Different patterns of coke deposition.

コーク付着の様子がある程度説明できる。しかし、スーパーケージを持たないZSM-5はコーク付着量や反応系によってコーク付着場所が異なって来る。

Hashimotoら⁴⁵⁾は SiCl_4 でZSM-5の結晶外表面のアルミニウム原子を取り除いて、結晶内だけに酸点を持つ触媒[PZ-1(Si)]と結晶内と外表面に酸点を持つ新触媒(PZ-1)を調製した。それを用いてメタノールの転換反応(MTG)とトルエンのメチル化反応(ATM)を行い、コーク付着量の経時変化を測定した。その結果を図13に示す。コークは酸点上で主に形成されるためPZ-1(Si)は結晶内だけにコークが形成される。MTG反応の場合には新触媒ではコークはよく形成されるが、結晶内だけに酸点を持つ触媒ではほとんどコークが形成されない。一方、ATM反応では両触媒の間でコーク付着量の経時変化の差がみられない。以上からMTG反応ではコークは主に結晶外表面の酸点上で形成され、ATM反応では結晶内でコークが形成されることが分かる。

Behrsingら⁴⁸⁾はZSM-5を用いたメタノールの転換反応を行い、得られたコーク付着触媒のコークを透過型電子顕微鏡で調べた。図14はZSM-5の外表面近くの写真を示す。数10 nmの厚さのコークが外表面に形成されていることが分かる。これ以外にも6 wt%の場合でも外表面にコークが形成されていることが分かった。これらの現象を表現するものとして、図15のような概念図が提出されている¹⁵⁾。コークは主に細孔の交差部分と結晶外表面であり、反応によって付着の割合がことなる。しかし、付着場所と付着量によって触媒劣化の様子が大きく異なる。

スーパーケージを有するゼオライトについては多

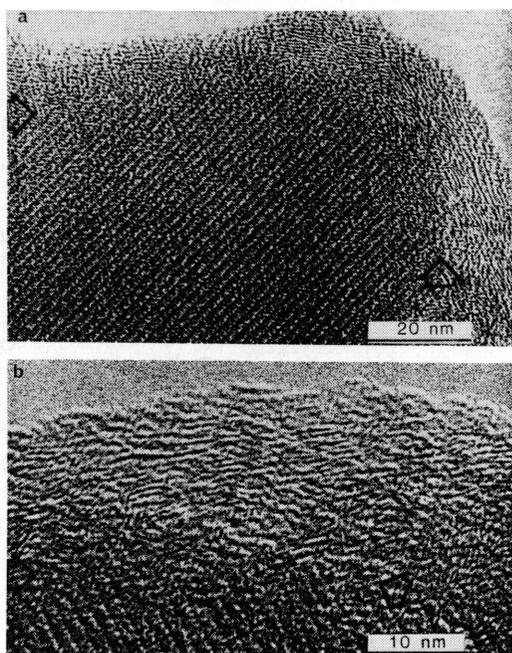


図14 TEM micrographs of coked H-ZSM-5 crystals from the front of the catalyst bed, 19% (w/w) of coke, sample A, methanol feed. The arrows indicate the boundary between zeolite and coke.

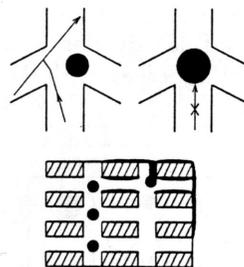


図15 Modes of deactivation of a zeolite with interconnecting channels and without cavities (e.g. HZSM5).

くの研究がなされている。Mignardら⁴⁹⁾はオフレタイトを用いた*n*-ヘプタンの分解を行い、コーク付着量が異なる試料を得た。それに窒素、*n*-ヘキサン、3-メチルペンタンを吸着させ、コーク付着量に対してそれら分子の吸着容積の変化を測定した。その吸着容積の変化からコーク付着の様式を図16の様に考えた。オフレタイトは2種類の細孔とスーパーケージを持ち、3-メチルペンタンについては1次元の細孔を持つ。まず、スーパーケージ内にコークが形成され、それが成長して小さい細孔を埋

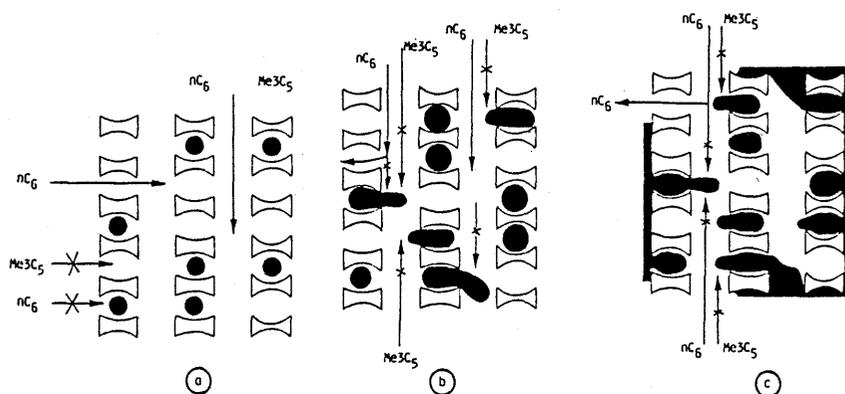


図16 Schematic representation of coke location in the H-OFF zeolite for (a) low coke content (0.2 wt %), (b) coke content between 0.2 and 4.5%, and (c) high coke content.

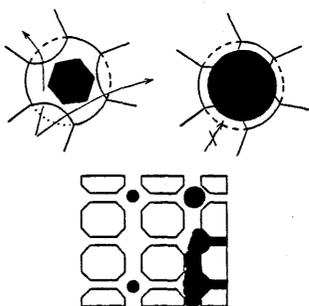


図17 Modes of deactivation of a zeolite with interconnecting cages with large apertures (e.g. USHY).

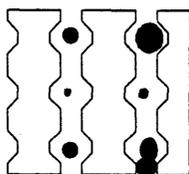


図18 Mode of deactivation of a zeolite with non-interconnecting channels (e.g. HMOR).

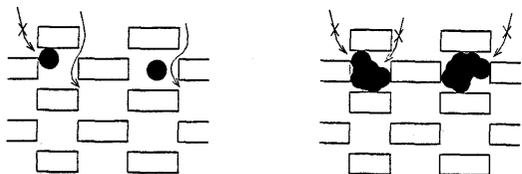


図19 Modes of deactivation of a zeolite with cages with small apertures (e.g. HETI).

める。そして、最終的に小さい細孔と大きい細孔の両方を閉塞する。また、同様な研究によって¹⁶⁾、Y型ゼオライトは図17、モルデナイトは図18、エリオナイトは図19の様に表現できる。ただし、図15～図19では、左から右にゆくに従い、コーク付着量が大きい場合を表している。

2.6 付着場所と劣化^{15, 26, 29, 30, 46, 50～53)}

前節で記述したコークの付着の様式はそのまま触媒活性の劣化の様子に影響を与える。これに関する研究は多く報告されている。

Coqら³⁰⁾は種々のゼオライトを用いた α -ジクロロベンゼンの異性化反応を行った。その反応率の経時変化を図20に示す。ベータ型ゼオライト(HBETA)は細孔が大きいコーク付着量も多く、活性が急激に落ちている。これはY型ゼオライトによく見られる結果である。オフレタイト(HOFF)は炭化水素に対して直径が約0.67 nmの一次元の細孔を持つ。これは径が約0.7 nmの一次元細孔を持つモルデナイト(HMOR)と似た劣化の様子を示す。オフレタイトがモルデナイトより活性が低いのは細孔径が小さいためである。両者とも、急激に活性が低下している。細孔入口近傍にコークが生成することで、その奥の酸点が見かけ上、消失するためである。ZSM-5の活性低下は小さい。スーパーケージを持たないため、コークが生成しにくく(コーク生成反応の過程である環化反応は大きな空間が必要)、3次元構造を持つため、細孔の交差部分にコークが生成しても、反応物質は拡散距離が長くなるだけで、コーク付着場所より奥の酸点に到達することができるためである。

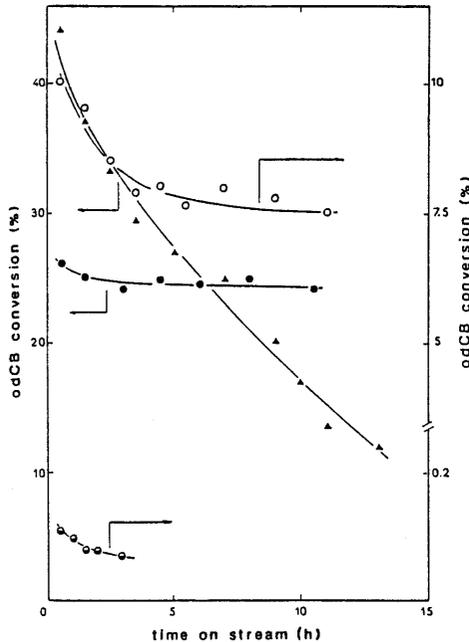


図 20 Conversion of odCB as a function of time on-stream at 643 K on different zeolites: (○) HBETA (8); (●) HZSM5 (13.8); (▲) HMOR (9.2); (◼) HOFF (5.4).

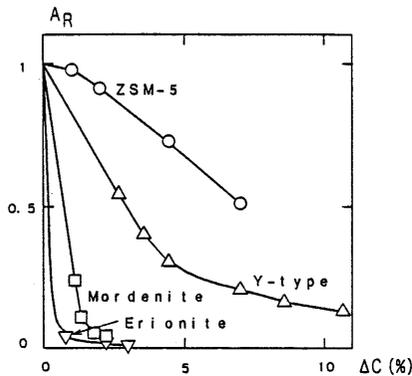


図 21 *n*-Heptane cracking change in the residual activity A_R versus ΔC , the difference between the coke percentage and the coke percentage after 2 minutes' reaction.

Guisnet と Magnoux¹⁵⁾ はゼオライトによる *n*-ヘプタンの分解反応を行い、コーク付着量と活性の対応関係を求めた(図 21)。 *n*-ヘプタンに対してほぼ一次元の細孔構造を持つモルデナイト (HMOR) とエリオナイト (HERI) は少量のコーク付着で急激に活性が低下する。一方、Y型ゼオライト (USHY) はスーパーケージ内にコークが生成するが、3次元

の細孔構造を持つためモルデナイトほどは活性が低下しない。ZSM-5は3次元構造をもつとともに、細孔径が小さいため細孔内にはパラフィンに近いコークが生成する。しかし、コークが生成するには細孔径が小さいので、ほとんどが結晶外表面に形成する。そのため、見かけ上コークが生成しても、それほど活性は低下しない。

2.7 コーク付着と拡散係数^{16, 33, 54~63)}

今までは、①コークによる酸点の被覆、②コーク付着による細孔閉塞を取り上げた。②は見かけ上の酸点の消失によって、活性劣化を説明している。

しかし、ゼオライトの細孔の径は小さく、炭化水素の拡散は形状拡散の領域に入り、通常の分子拡散や Knudsen 拡散と比較すると非常に遅い。例えば、数 μm の結晶サイズの ZSM-5 の Thiele Modulus⁵⁴⁾ はトルエンのメチル化反応では約 0.5~数 10 となる^{55, 56)}。この範囲では反応は反応律速とはならず、拡散の影響が強く、結晶内部よりは、むしろ結晶外表面近傍の反応が重要になる。つまり、コークにより細孔が部分的に閉塞されると反応物質が迂回してさらに奥にある酸点に到達するため、拡散距離が増加する。その結果、見かけ上拡散速度が低下し、総括の反応速度が小さくなる。このように考えても活性低下を理解することができる。また、拡散速度の低下は反応の選択性にも影響を与える。

Karge と Boldingh³³⁾ はモルデナイトを用いたエチルベンゼンの脱アルキルと不均化を行い、コーク付着量と *p*-ジェチルベンゼンの収率の関係を求めた(図 22)。コークが付着することで有効細孔径が小さくなり、ジェチルベンゼン (DEB) の異性体のうち、最小分子径が最も小さい *p*-体の選択性が向上している。

同様な現象は USY を用いたトルエンの不均化でも見られている¹⁶⁾。

拡散距離が長くなることに着目してコーク付着による拡散係数の低下をモデル化する試みがなされている。Wei^{57, 58)} は ZSM-5 ゼオライトの細孔の交差部分を正方形で表わし、それを2次元的につなぎあわせ、コーク付着量に応じて各正方形の間に壁を作って、コーク付着した細孔構造をモデル化した。分子1個を端におき、random walk を計算し、反対側に移動するまでの時間を求めることで、見かけの拡散速度を計算した。細孔内にコーク付着した場合はコーク付着量に対して拡散係数は下に凸の変化を示す。また、結晶外表面にコーク付着した場合は

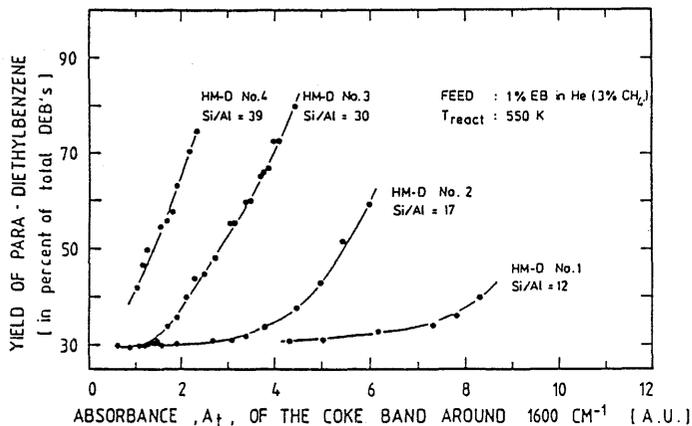


図22 Effect of coke deposition on the isomer distribution of diethylbenzenes upon disproportionation of ethylbenzene.

上に凸の形を持つことがわかった。しかし、このモデルではコークの付着場所は細孔の交差部分ではなく、交差部分を結び付ける細孔内になる。

Hashimoto と Masuda^{69, 60)} は結晶内にコークを付着させた高シリカ ZSM-5 の結晶内拡散係数を種々のパラフィンと芳香族について、通常の反応温度 (373~773 K) で測定した。コークが付着するに

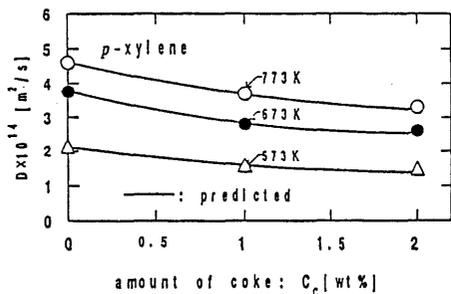


図23 Transient change in diffusivity with coke deposition (adsorbate is *p*-xylene).

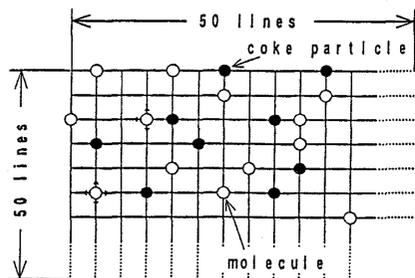


図24 Lattice model of pore structure of ZSM-5 zeolite.

たがい拡散係数が下に凸の形で低下することを見いだしている (図23)。さらに、細孔構造を図24に示すような格子で近似した。各格子点が拡散物質の安定点 (細孔の交差部分)、線が細孔を表わす。コーク付着量に応じた数のコーク粒子を格子点におき、残りの格子点に炭化水素分子の吸着量に応じた数の分子を配置した。これら分子の random walk を計算して、脱着過程を表現し、その値からコーク付着に伴う拡散係数の低下を求めている。それをを用いて予測した線を図23の実線で表わしてある。

これら以外にも細孔内の局所的な細孔閉塞の様子をボロノイ分割 (図25) によって表現する試みがなされている⁶¹⁾。この方法ではゼオライトの整然とした細孔構造をコークが付着している部分とそうでない部分とを、それぞれまとまった領域として表現している。そして、コークが付着していない領域を細孔とみなして、拡散速度を計算する方法である。それ以外にも新触媒についてはあるがモンテカルロ法を用いた方法⁶²⁾がある。また、ゼオライトを含む一般の固体触媒について、劣化に与える拡散の影響についての総説があるので参照されたい⁶³⁾。

2.8 コークによる劣化のモデル化^{64~78)}

酸点の消失を含めて多くのモデルが提出されている。Bejne と Froment^{68, 69)} は Percolation 理論により ZSM-5 の酸点の消失と細孔閉塞を取り扱っている。ここでは、コーク付着にともなう拡散係数の

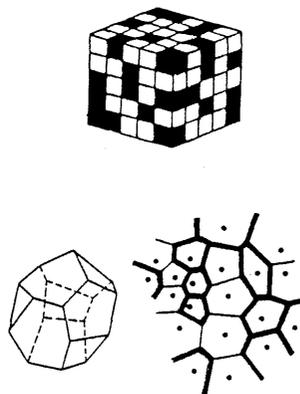


図25 Schematic representations of cubic and Voronoi tessellations.

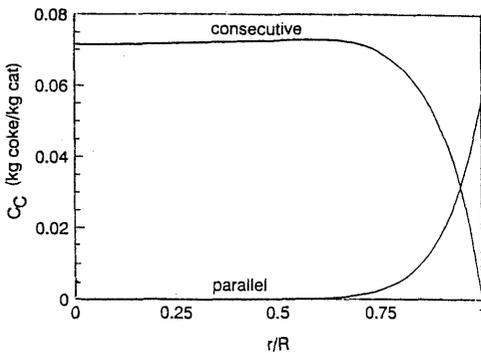


図26 Coke profiles inside the catalyst particle for parallel and consecutive coking, $C_A^s = 1.05 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$, $C_B^s = 0 \text{ kmol/m}^3$.

低下は $D_{eA} = D_{eA}^0 (1 - q/q_c)^2$ で表現できると仮定し、さらに細孔閉塞にともなう炭化水素分子が到達できる領域の減少を考慮して劣化を解析している。ここで、 q_c はパラメーターであり、 q は閉塞された細孔の交差点の割合を表わす。図26はコークが反応物質から生成する場合(図中 parallel)と生成物から生成する場合(consecutive)についてゼオライト結晶内のコークの分布を表わしている。実験的な検証はなされていないが、拡散係数の変化を理論的にモデル化することで精度の高いモデルになるものと考えられる。

工業触媒では、シリカ・アルミナなどのマトリックスにゼオライト触媒を分散させている。そこで、コーク付着によるゼオライト触媒の劣化を考慮してシリカ・アルミナのマトリックス中にどのように分散させれば長期に活性を維持できるかを検討した研究がある^{70~72)}。White と Dadyburjor⁷³⁾ は平板のシリカ・アルミナのマトリックスを考え、その中にゼオライトを分散させた触媒を考えた。そして、シリカ・アルミナ層、ゼオライト層の活性、拡散速度を考慮してガスオイルの分解反応について見かけの活性の経時変化をモデル化した。劣化の程度が小さい範囲では、最適なゼオライト層の位置はマトリックスの中心に近い場所であり、劣化がかなり進んでいるときはマトリックスの外表面近傍に最適な位置が存在する。また、活性点の劣化および拡散速度の低下が触媒粒子の活性や選択性に与える影響に関する数学モデルについて、いくつか報告されているので参照されたい^{78~77)}。

2.9 燃焼再生反応^{45, 78~84)}

コーク付着したゼオライト触媒は燃焼反応によっ

てコークを除去して再生する。非晶質の複合酸化物触媒については多くの研究が報告されているが^{78~81)}、ゼオライト触媒については十分な研究は行われていない。ゼオライト触媒は種類によってコーク付着場所がことなるため、ゼオライトの種類ごとに見かけの燃焼速度式がことなる。

Hashimoto ら⁴⁵⁾ は結晶内にもみ酸点を持つ ZSM-5 [PZ-1 (Si)] と結晶内・外表面に酸点を持つ ZSM-5 (PZ-1) を用いてトルエンのメチル化(ATM) 反応と、メタノールの反応(MTG) を行い、生成したコークの燃焼速度を測定した。図27と28はそれぞれATM反応で生成したコークとMTG

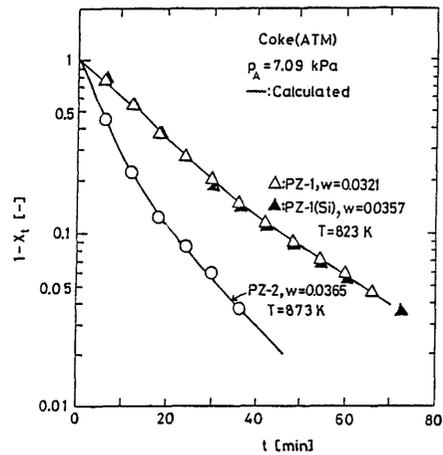


図27 Plot of fraction of unreacted coke versus reaction time. coking reaction is alkylation of toluene by methanol.

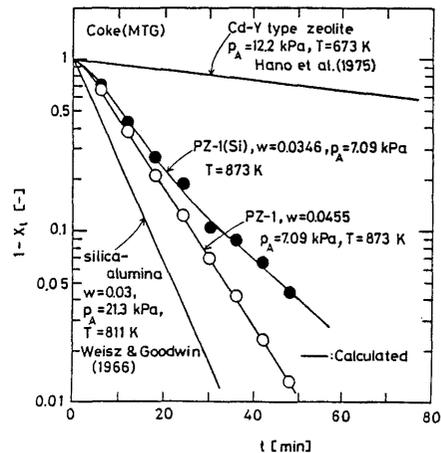


図28 Plot of fraction of unreacted coke versus reaction time in case of uniform burning of coke.

反応で生成したコークの燃焼にともなうコークの未反応率の経時変化を示す。ATM 反応ではコークは主に結晶内に生成する。結晶内の Straight と zig-zag 孔に付着したコークが異なる速度で燃焼するために、未反応率の経時変化は2つの直線で表せる。一方、MTG 反応ではコークは結晶外表面に生成するために、シリカ・アルミナに付着したコーク⁷⁸⁾と同様、一本の直線で表せる。

ZSM-5と異なる細孔構造を持つゼオライトの種類では、コークの未反応率の経時変化は別の様子を見せるとされる。しかし、いまだ十分な研究は行われていない。

3. シンタリング^{88, 40, 45, 46, 79, 85~92)}

図1に示したように、被毒、コーク付着によって触媒活性が低下した触媒は酸化雰囲気中で燃焼再生される^{45, 79)}。その際に高温下、水蒸気雰囲気さらされるため、固体触媒に不可逆的变化が生じて触媒活性が低下する^{46, 85)}。酸点中心はゼオライト骨格中のアルミニウム原子や、それに隣接するシラノール基と考えられ、その間の距離が短いほど強酸点となる⁸⁸⁾。シンタリングによってAl-O-Si結合が加水分解されてSi(OH)₄のような揮発性物質が生じ^{86, 87)}、その結果、アルミニウム原子が水酸化物の様な形でゼオライトの骨格からはずれる。これは完全な酸点の消失につながる。また、アルミニウム原子と隣接するシリコンの結合角が大きくなり、シラノール基の酸素原子とアルミニウム原子の間の距離が長くなることで酸強度が低下する。これらの現象による触媒劣化は再生不可能であり、触媒寿命に強い影響を与える。

図29はZSM-5を用いた*n*-ブタンの反応におい

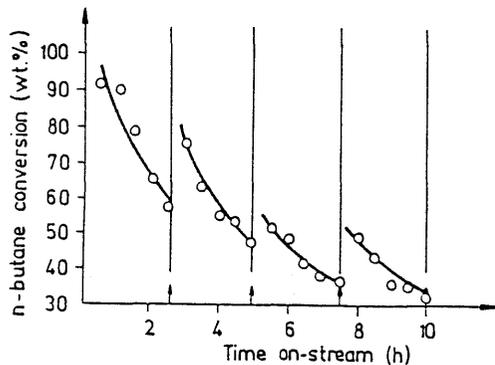


図29 Conversion on *n*-butane during CMHC (4 reaction cycles).

て、反応・燃焼再生を繰り返したときの反応率の経時変化を表わす⁸⁸⁾。図中の↑印で燃焼再生を行っている。脱アルミが起こって活性が燃焼再生によって完全に戻らない様子がわかる。それとともにLewis酸点とBrønsted酸点の量がスチーム処理により変化し、エチレンやプロピレンの収率が大きく変化することが報告されている。

しかし、希土類金属でイオン交換したY型ゼオライトはアルミニウム原子が希土類金属によって強く保持されるため、安定である⁸⁹⁾。図30はUSYを水蒸気処理した時の酸強度分布の変化を、図31は希土類金属交換Y型ゼオライト(REY)の水蒸気処理

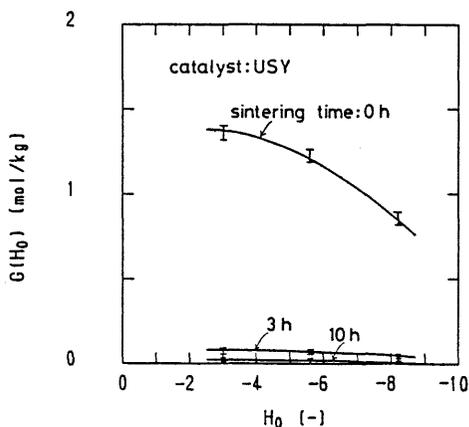


図30 Rapid decrease in acid strength distribution of USY zeolite caused by steam sintering under conditions of partial pressure of 1 atm and temperature of 1,073 K.

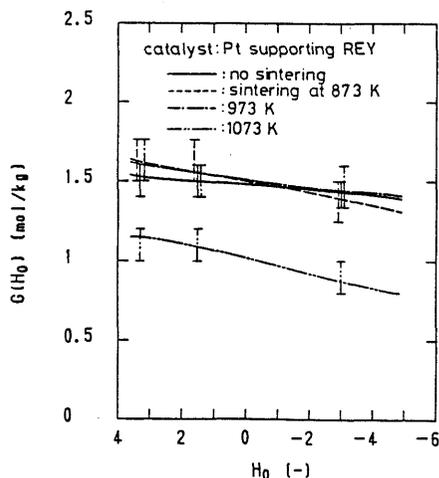


図31 Changes in acidic properties of Pt catalyst supported on REY caused by steam sintering for 3 h.

による酸強度分布の変化を示す⁹⁰⁾。USYは水蒸気処理で大きく酸性度が低下するが、REYの変化は小さい。そのため、1073 Kもの高温で水蒸気処理してもn-ヘキサンの異性化反応への触媒活性の低下はほとんど見られないことが報告されている。

シントリングの活性劣化において、ゼオライトの場合、触媒活性の変化は脱アルミによる酸点消失が主な原因であるが、一般の複合酸化物では、細孔構造の変化もそれに組合わさる^{91, 92)}。シリカ・アルミナのシントリングによる活性劣化に関する研究は報告されているが、ゼオライト触媒についてはほとんど見あたらない。

以上、非常に不十分ながゼオライト固体触媒の活性劣化について概観した。

活性劣化の研究は、最終的には劣化を防ぐための方法を開発するための基礎研究であると考えられる。また、劣化の中には触媒粒子だけで考えると重要であっても、反応器全体からみるとそれほど重要でないもの、または反応器の操作条件で回避できるものもあれば、反応器の操作で回避できないものもある。これらを整理すれば劣化の研究の方向もはっきりすると考えられる。

参考文献

- Ostwald, W., *Z. Phy. Chem.*, **15**, 705 (1894).
- Nelson, W. L., "Petroleum Refinery Engineering" 4th ed. McGraw Hill, New York (1958).
- Venuto, P. B. and Habib, E. T., Jr., "Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts", Marcel Dekker, New York (1979).
- Maxted, E. B., *Adv. Catal.* (1951).
- 特集「触媒劣化と寿命の予測」, 触媒, **35**, 218 (1993).
- Bibby, D. M., Howe, R. F. and McLellan, G. D., *Appl. Catal.*, **A**, **93**, 1 (1992).
- Kubelkova, L. and Novakova, J., *J. Mol. Catal.*, **75**, 53 (1992).
- Chambellan, A., Chevreau, T., Khabtou, S., Marzin, M. and Lavalley, J. C., *Zeolites*, **12**, 306 (1992).
- Hughes, R., "Deactivation of Catalysts", Academic Press (1984).
- Guisnet, M., Neves I., Ribeiro, F. R., Canaff, C., Magnoux, P. and Perot, G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 735 (1991).
- Anderson, J. R., Chang, Y. F. and Western, R. J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 745 (1991).
- Liu, Z., Chen, G., Liang, J., Wang, Q. and Cai, G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 815 (1991).
- Coughlan, B. and Keane, M. A., *J. Mol. Catal.*, **71**, 93 (1992).
- Groten, W. A., Wojciechowski, B. W. and Hunter, B. K., *J. Catal.*, **138**, 343 (1992).
- Guisnet, M. and Magnoux, P., *Appl. Catal.*, **54**, 1 (1989).
- Magnoux, P., Canaff, C., Machado, F. and Guisnet, M., *J. Catal.*, **134**, 286 (1992).
- Hadjiloizou, G. C., Butt, J. B. and Dranoff, J. S., *J. Catal.*, **135**, 27 (1992).
- Magnoux, P., Roger, P., Canaff, C., Fouche, V., Gnep, N. S. and Guisnet, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **34**, 317 (1987).
- Magnoux, P. and Guisnet, M., *Zeolites*, **9**, 329 (1989).
- Groten, W. A. and Wojciechowski, B. W., *J. Catal.*, **122**, 362 (1990).
- Groten, W. A., Wojciechowski, B. W. and Hunter, B. K., *J. Catal.*, **125**, 311 (1990).
- Liu, Z. and Dadyburjor, D. B., *J. Catal.*, **134**, 583 (1992).
- Schiz, H., Barth, D. and Siwei, Z., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, (1991).
- Mantha, R., Bhatia, S. and Rao, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 281 (1991).
- Mori, N., Nishiyama, S., Tsuruya, S. and Masai, M., *Appl. Catal.*, **74**, 37 (1991).
- Xun, S. Y., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 327 (1991).
- Forissier, M. and Bernard, J. R., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 359 (1991).
- Meriaudeau, P. and Naccache, C., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 767 (1991).
- Olazar, M., Aguayo, A. T., Arandes, J. M. and Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1752 (1989).
- Coq, B., Pardillos, J. and Figueras, F., *Appl. Catal.*, **62**, 281 (1990).
- Hammon, U., Kokotailo, G. T., Riekert, L. and Zhon, J. Q., *Zeolites*, **8**, 338 (1988).
- Okada, H., Shoji, H., Sano, T., Ika, S., Hagiwara, H. and Takaya, H., *Appl. Catal.*, **41**, 121 (1988).
- Karge, H. G. and Bolgingh, E. P., *Catal. Today*, **3**, 53 (1988).
- Hansford, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 849 (1947).
- Thomas, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2564 (1949).
- Tanabe, K., Sumiyama, T., Shibata, K., Kiyoura, T. and Kitagawa, J., *J. Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1064 (1974).
- 田部, 清山, 笛木, "金属酸化物と複合酸化物", 講談社 (1978).
- 吉田, 川上, 表面, **21**, 737 (1983).
- Haldeman, R. G. and Botty, M. C., *J. Phys. Chem.*, **63**, 489 (1959).
- Hashimoto, K., Takatani, K. and Masuda, T., *Chem. Eng. J.*, **29**, 85 (1984).
- Meier, W. M. and Olson, D. H., "Atlas of Zeolite Structure Types", 2nd. Butterworths, London (1987).
- Guisnet, M., Nevel, I., Ribeiro, F. R., Canaff, C., Magnoux, P. and Perot, G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 735 (1991).
- Yori, J. C., Luy, J. C. and Parera, J. M., *Appl. Catal.*, **46**, 103 (1989).

- 44) Haag, W. O., Lago, R. M. and Weisz, P. B., *Farad. Dis. Chem. Soc.*, **72**, 317 (1981).
- 45) Hashimoto, K., Masuda, T. and Mori, T., *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 2275 (1988).
- 46) Garces, J. M., Stone, F. C., Bates, S. I., Curnutt, J. L. and Scheidt, F. H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **37**, 505 (1988).
- 47) Sexton, B. A., Hughes, A. E. and Bibby, D. M., *J. Catal.*, **109**, 126 (1988).
- 48) Behrsing, T., Jaeger, H. and Sanders, J. V., *Appl. Catal.*, **54**, 289 (1989).
- 49) Mignard, S., Cartraud, Magnoux, P. and Guisnet, M., *J. Catal.*, **117**, 503 (1989).
- 50) Froment, G. F., Meyer, J. D. and Derouane, E. G., *J. Catal.*, **124**, 391 (1990).
- 51) Karge, H. G. and Boldingh, E., *Catal. Today*, **3**, 379 (1988).
- 52) Barrage, M. C., Bauer, F., Frnst, H., Fraissard, J., Freude, D. and Pfeifer, H., *Catal. Today*, **6**, 201 (1990).
- 53) Nedomova, K., Wichterlova, B., Beran, S. and Bednarova, S., *Catal. Today*, **3**, 373 (1988).
- 54) 橋本, “反応工学”, 培風館, 2nd. (1988).
- 55) 橋本, 増田, 播口, 日化誌, No. 3, 575 (1989).
- 56) Karge, J., Petzold, M., Pfeifer, H., Ernst, S. and Weitkamp, J., *J. Catal.*, **136**, 283 (1992).
- 57) Wei, J., *J. Catal.*, **76**, 433 (1982).
- 58) Mo, W. T., Wei, J., *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 703 (1986).
- 59) Hashimoto, K., Masuda, T. and Murakami, N., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **69**, 477 (1991).
- 60) Masuda, T., Murakami, N. and Hashimoto, K., *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 2775 (1992).
- 61) Reyes, S. C. and Scriven, L. E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 71 (1991).
- 62) van den Broeke, L. J. P., Nijhuis, S. A. and Krishna, R., *J. Catal.*, **136**, 463 (1992).
- 63) Krishna, A. S., *Catal. Rev., Sci. Eng.*, **32**, 279 (1990–1991).
- 64) Acharya, D. R., Hughes, R. and Li, K., *Appl. Catal.*, **52**, 115 (1989).
- 65) Corella, J. and Frances, E., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 375 (1991).
- 66) Loureiro, J. M. and Rodorigues, A. E., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 383 (1991).
- 67) Chen, N. Y., Degnan, T. F., Lutner, J. D. and Pelrine, B. P., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 773 (1991).
- 68) Beyne, A. O. E. and Froment, G. F., *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 2089 (1990).
- 69) Beyne, A. O. E. and Froment, G. F., *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 503 (1993).
- 70) Dadayburjor, D. B. and White, C. W., *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 2619 (1990).
- 71) Dean, J. W. and Dadyburjor, D. B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 271 (1989).
- 72) White, C. W. and Dadyburjor, D. B., *Chem. Eng. Comm.*, **86**, 113 (1989).
- 73) Bhatia, S., Beltramini, J. and Do, D. D., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **31**, 431 (1989–90).
- 74) Gayubo, A. G., Arandes, J. M., Aguayo, A. T., Olazor, M. and Bilbao, J., *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 1077 (1993).
- 75) Das, A. K. and Wojciechowski, B. W., *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 1041 (1993).
- 76) Kumbiliva, K., Sergeeva, T. Y., Lok, L. K., Petrov, L. and Kiperman, S. L., *Appl. Catal.*, **A**, **82**, 159 (1992).
- 77) Grzesi, K. M., Skrzype, K. J. and Wojciechowski, B. W., *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 2805 (1992).
- 78) Weisz, P. B. and Goodwin, R. B., *J. Catal.*, **6**, 227 (1966).
- 79) Hashimoto, K., Takatani, K., Iwasa, H. and Masuda, T., *Chem. Eng. J.*, **27**, 177 (1983).
- 80) Hashimoto, K., Takatani, K. and Masuda, T., *Chem. Eng. J.*, **29**, 85 (1984).
- 81) Hughes, R., “Deactivation of Catalysts”, Academic Press Inc., London, pp. 214 (1984).
- 82) Hano, T., Nakashio, F. and Kusunoki, K., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **8**, 127 (1975).
- 83) Dejaifve, P., Auroux, A., Cravelle, P. C. and Vedrine, J., *J. Catal.*, **70**, 123 (1981).
- 84) Bibby, D. M., Milestone, N. B., Patterson, J. E. and Aldridge, L. P., *J. Catal.*, **97**, 493 (1986).
- 85) Hashimoto, K., Masuda, T. and Kitano, K., *Appl. Catal.*, **22**, 147 (1986).
- 86) Unger, K. K., “Porous Silica”, Elsevier Scientific Publ. Co., New York (1979).
- 87) Wendlandt, H. G. and Glemser, O., *Angew. Chem. Internat. Wdit.*, **3**, 47 (1964).
- 88) Martin, A., Peter, S. and Wolf, U., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **44**, 237 (1991).
- 89) Carma, A., Melo, F. V. and Rawlence, D., *Zeolites*, **12**, 126 (1992).
- 90) 橋本, 増田, 荒井, 石油学会誌, **33**, 166 (1990).
- 91) Hashimoto, K. and Masuda, T., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **18**, 71 (1985).
- 92) Schlaffer, W. G., Morgan, C. Z. and Wilson, J. N., *J. Phys. Chem.*, **61**, 714 (1957).

Deactivation of Zeolite Catalysts

Takao MASUDA and Kenji HASHIMOTO

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyoto University

Zeolite Catalysts has micro pores within their crystallites, the diameters of which are almost equal to molecular sizes of lighter hydrocarbons. Therefore, the catalysts show high shape

selectivity. The deactivation mechanisms of the catalysts are largely different from those of usual metal-oxide catalysts. In this paper, the deactivations of the zeolite catalysts caused by coke deposition and sintering are reviewed concerning with the pore structures of the zeolite catalysts. In the deactivation due to the coke formation, the deactivation is described in view of the coking reaction, the effects of temperature and acidic properties, the location of coke deposition, the mechanisms, models for the deactivation and the during reaction of coked catalysts. Coked catalysts are usually regenerated by burning off the coke. During this regeneration, the catalysts are exposed to high temperature and steam atmosphere. Under these conditions, the sintering proceeds and the dealumination is accelerated, leading to irreversible deactivation. This paper refers to the sintering mechanisms and methods for reducing the sintering rates.

Key words: Zeolite, Deactivation, Coke, Diffusivity, Sintering.