

報 文 3

パラキシレン選択的合成技術の開発

中央技術研究所 先進エネルギー研究所
新規プロセスグループ

あらき やすひろ
荒木 泰博



中央技術研究所 燃料研究所
MA 技術グループ

こうさか えり
香坂 衣里



1. はじめに

キシレンにはオルト、メタ、パラ3つの異性体があり、その中でもパラキシレンはPET樹脂の原料として最も需要がある。パラキシレンは今後も特にアジア地域での需要増が見込まれるため、ますます重要になることが予想される。パラキシレンは通常、原油のナフサ留分を接触改質して得られるキシレン留分からパラ体を分離して製造する。さらに、接触改質油のトルエン留分や、C9芳香族留分の不均化、トランスアルキル化によりキシレン留分を得、これからパラキシレンを分離することも行われている。キシレン異性体間の異性化は比較的容易に進行するため、石油精製におけるキシレン留分中のパラキシレン濃度は熱力学的平衡値の20～25%程度である。キシレン留分中のパラキシレン分離は主に吸着分離プロセスによって実施されているが、エネルギー消費が大きいことから、分離工程を経ないパラキシレン合成方法が望まれている。このような観点から、メチル化や不均化によってトルエンから選択的にパラキシレンを得る研究が今まで多くなされてきた^{1~4)}。

トルエンからのパラキシレン選択的合成には、ZSM-5が触媒としてよく用いられている。ゼオライトの1種であるZSM-5は、ベンゼン環と同程度の細孔を持つため、細孔内では立体的制約によりトルエンメチル化や不均化においてパラキシレンが選択的に生成する。しかし、ゼオライトの外表面に存在する活性点(酸点)においてパラキシレンが異性化し、メタキシレン、オルトキシレンが生成してしまうことから、種々の方法でZSM-5の外表面酸点を不活性化する試みがなされている。

当社では、西山らによって報告されたシリカ被覆ZSM-5に着目し、本触媒を用いたトルエンからの選択的パラキシレン合成技術について検討してきた⁵⁾。本報では、シリカ被覆ZSM-5を用いたトルエンメチル化におけるメチル化剤の影響について報告する。

2. シリカ被覆によるZSM-5ゼオライト外表面酸点の不活性化

ゼオライトの外表面酸点のみを選択的に不活性化する方法は、従来から種々検討されてきた。分子径が大きく、

ゼオライトの細孔内に侵入できない有機塩基を用いると外表面酸点のみを選択的に被毒できる。ZSM-5を各種キノリンを用いて被毒すると、キノリンは細孔内に容易に侵入できるが、2,4-ジメチルキノリンおよび β -ナフトキノリンは全く侵入できない⁶⁾。また、四塩化ケイ素処理によってZSM-5の外表面近傍のアルミニウムをケイ素に置換することができる⁷⁾。他、テトラメトキシシラン処理によってZSM-5外表面にシリカ層を形成させることでも、外表面酸点の不活性化が可能である³⁾。

本報で検討したシリカ被覆ZSM-5は、図1のようにZSM-5ゼオライトをコアとし、その周りをZSM-5と同じ構造を持つシリカ被覆層で覆った構造をしている。シリカ被覆層にはアルミニウムが含まれないため酸触媒反応が進行しない。したがって、シリカ被覆ZSM-5では、細孔内で生成したパラキシレンが、外表面酸点で異性化せず、選択的に得られる。ZSM-5のシリカ被覆は完全で均一な薄い被覆処理が期待でき、しかも被覆層のシリカ被覆層と、コアとなるZSM-5の細孔が連続性を持つと言われている。また、通常のゼオライト合成に引き続いて、追加の水熱合成を行うだけで処理が完了することから、商業化が容易であると期待できる。

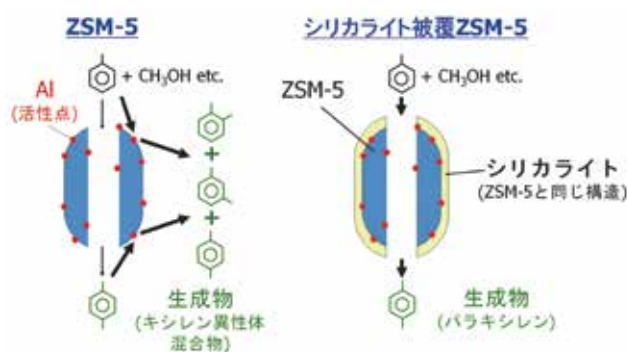


図1 シリカ被覆ZSM-5によるトルエンからパラキシレン選択的合成

コアZSM-5は、硝酸アルミニウム九水和物、TEOS(テトラエチルオルトシリケート)、テトラプロピルアンモニウムブロミド、水酸化ナトリウムを用いて水熱合成法によって調製した。このコアZSM-5をTEOS、テトラプロピルア

ンモニウムヒドロキド、エタノールと混合し、水熱合成処理することで、シリカライト被覆 ZSM-5 を合成した。

図 2 に ZSM-5 およびシリカライト被覆 ZSM-5 の XRD (X 線回折) パターンを示す。ZSM-5 とシリカライト被覆 ZSM-5 は同じ XRD パターンを示していることがわかる。したがって、シリカライト被覆 ZSM-5 は、被覆をした後でも元の ZSM-5 と同じ構造を維持していることが確認された。

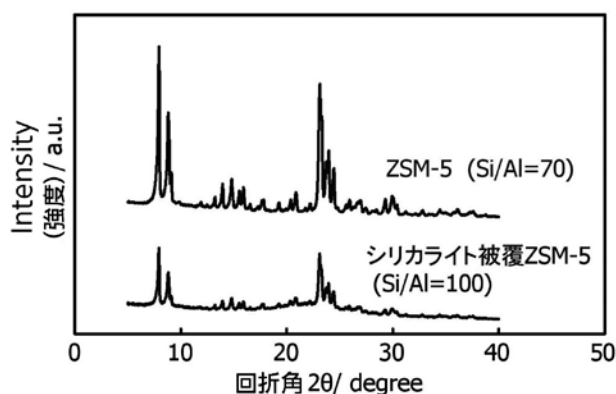


図 2 ZSM-5 およびシリカライト被覆 ZSM-5 の XRD パターン

図 3 に ZSM-5 およびシリカライト被覆 ZSM-5 の SEM (走査型電子顕微鏡) 像および TEM (透過型電子顕微鏡) 像を示す。図 3 (a) から ZSM-5 は 10 μ m 程度の粒子径であることがわかる。図 3 (b) からシリカライト被覆 ZSM-5 は、ZSM-5 の粒子の周りを別の結晶が覆っている様子が観察された。図 3 (c) はシリカライト被覆 ZSM-5 における ZSM-5 とシリカライトの界面の様子を観察したものであるが、ZSM-5 とシリカライトの細孔がつながっており (図 3 (c) の赤線でその様子を示す)、ZSM-5 上にシリカライトが連続性を持って結晶成長していると思われる。

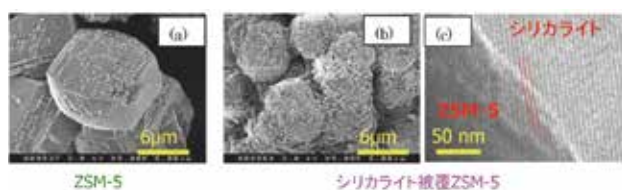


図 3 ZSM-5 およびシリカライト被覆 ZSM-5 の SEM (a), (b), TEM (c) 像

3. メタノールまたは DME (ジメチルエーテル) によるトルエンメチル化

図 4 および 5 に触媒としてシリカライト被覆 ZSM-5 を使い、メチル化剤としてメタノールまたは DME によってトルエンメチル化を行った結果を示す。メチル化剤としてメタノールを用いた場合、623K にて反応が開始し、673K においてトルエン転化率 27mol% に達した。一方、DME をメチル化剤とした場合、473K という低い温度でも反応が

進行し、623K ではトルエン転化率 88mol%、パラキシレン収率は 58mol% にまで到達した。また、どちらをメチル化剤とした場合でも、高トルエン転化率においてもキシレン異性体中のパラキシレン分率は 99.9mol% 以上に達し、非常に高いパラ選択性を示した。このことから、ZSM-5 がシリカライトによって隙間なく被覆されていることが推測された。

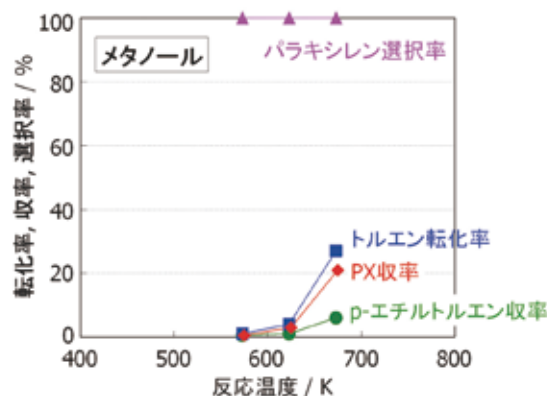


図 4 メタノールによるトルエンメチル化

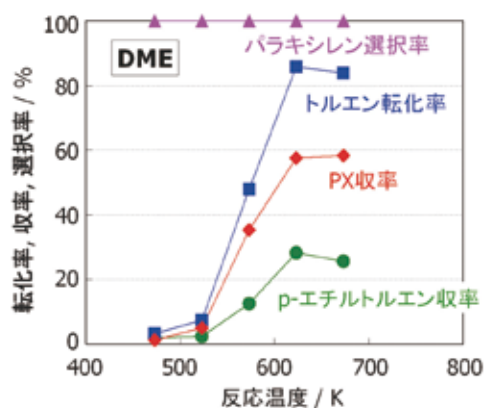


図 5 DME (ジメチルエーテル) によるトルエンメチル化

なお、シリカライト被覆をしていない ZSM-5 を用いたメタノールによるトルエンメチル化では、パラ選択性がせいぜい 50mol% 程度であり、選択的パラキシレン製造という面では不十分であった。

トルエン由来の副生成物としては、p-エチルトルエンが主に生成した。この p-エチルトルエンは、DME 同士が反応して生成したエチレンが、トルエンと反応して生成したものと思われる。

メチル化剤をメタノールとしたときに、DME と比べて高い温度が必要である理由を明らかとするために、シリカライト被覆 ZSM-5 を用いてメタノールのみの反応を行った。その結果を図 6 に示す。メタノールは 523K で完全に転化し、DME と水のみが生成した。このことから、トルエンとメタノールの反応においても、メタノールは一旦 DME となり、その後メチル化反応に使われていると考えられる。

メタノールが容易に DME となるにもかかわらず、メタノールによるメチル化において、DME より高温が必要な理由としては、メタノールの脱水で生成する水の影響や分子中に含まれるメチル基が DME よりも少ないことが考えられる。

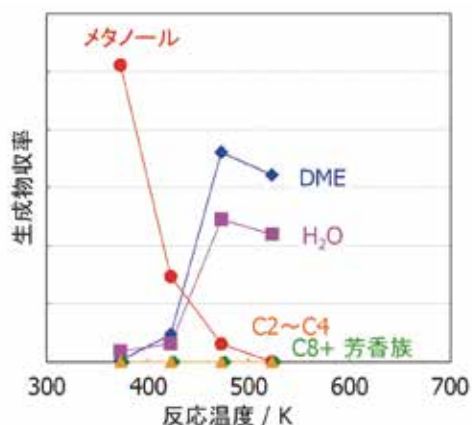


図6 メタノールだけの反応（トルエン非共存）

4. まとめ

外表面酸点を不活性化したシリカライト被覆 ZSM-5 を用い、トルエンメチル化を行った。メタノール、DME どちらをメチル化剤としても、キシレン異性体中のパラキシレン分率は 99.9mol% に達し、非常に高いパラ選択率を達成した。また DME をメチル化剤とした場合には、メタノールと比較して 100℃ 程度低い温度でメチル化が進行することが明らかとなった。

パラキシレンは今後も需要の伸びが予想され、パラキシレンを選択的に製造する技術はますます重要になってくると思われる。本触媒は、選択的にパラキシレンを合成するという点で高いポテンシャルを有するものである。今後は実用化に向けた課題を解決していくとともに、本触媒の他の反応への適用可能性についても探っていく所存である。

— 参考文献 —

- 1) W. W. Kaeding, C. Chu, L. B. Young, B. Weinstein, S. A. Butter; J. Catal., 67, 159 (1981)
- 2) T. Hibino, M. Niwa, Y. Murakami ; J. Catal., 128 (2), 551-558 (1991).
- 3) H. G. Lesnoy; アロマティックス, 47, 40 (1995).
- 4) N. Nishiyama, M. Miyamoto, T. Kamei, Y. Egashira, K. Ueyama; Stud. Surf. Sci. Catal., 162, 275 (2006)
- 5) 特許公報 5495531 号など
- 6) S. Namba, S. Nakanishi, T. Yashima; J. Catal., 88, 505 (1984)
- 7) S. Namba, A. Inaka, T. Yashima; Zeolites, 6, 107 (1986)