粉体複合化処理による高選択性ゼオライト触媒の開発

Development of Zeolite Catalyst Which has High Selectivity by Mechanochemical Treatment

11117

研究代表者 東京大学大学院工学系研究科 准教授 脇 原 徹 Toru Wakihara

(採択時 横浜国立大学大学院環境情報研究院 助教)

A new method for the surface deactivation of zeolite catalyst was tested via a mechanochemical approach using powder composer. Post-synthetic mechanochemical treatment of ZSM-5 zeolite causes a selective deactivation of catalytically active sites only existing on the external surface, giving a unique ZSM-5 zeolite catalyst without acid sites on the external surface, as a potentially useful catalyst for highly selective production of p-xylene.

研究目的

本研究で注目しているパラキシレンは、ポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂・繊維の原料であり付加価値が高い化成品原料である。キシレン類は一般に、ZSM-5ゼオライトを用いたナフサの改質油のC8留分およびトルエンの不均化によって製造される。しかし、実際にはゼオライトのミクロ孔から出てきたパラキシレンがゼオライトの外表面酸点で他のキシレン（主としてメタキシレン）へ再異性化するため、パラキシレンへの選択率は必然的に低下してしまう。従って、ZSM-5ゼオライトの外表面酸点を選択的に不活性化することにより、高選択的にパラキシレンを製造する触媒となりうる。既往の研究では、化学修飾法によりZSM-5ゼオライトの外表面酸点の不活性化が試みられてきたが、いずれの手法でも外表面酸点を完全に被覆することは難しく、結果として高いパラキシレン選択率を高転化率条件で維持することは実現していない。そこで、本研究では粉体複合化処理を用い、酸化マグネシウムなどの金属酸化物を被覆するというメカノケミカル修飾プロセスに注目し、ケミカルプロセスでは実現し得なかった、ZSM-5ゼオライト触媒の外表面酸点の選択的不活性化の実現を目指すこととした。

研究成果の概要

ゼオライトは固体酸触媒として非晶質であるシリカ・アルミナなどに比べて高い触媒活性をもつため、石油精製・石油化学などの諸プロセスに利用されている。ゼオライトを用いた応用例としてキシレン類の製造が挙げられる。その中でもパラキシレンはテレフタル酸エステルやポリエステルの出発原料となることから工業的価値が非常に高く選択的に生成できる反応プロセスが求められている。反応触媒としてZSM-5やMCM-22といったパラキシレンを選択的にふるい分けるのに適切な10員環細孔を有するゼオライトが用いられているが、ゼオライト外表面酸点で再び異性化反応が起こり、これがパラキシレンの選択性を下げる原因となっている。既往の研究によって様々な外表面酸点を失活させる手法が報告されているが、いずれの手法も化学溶液プロセスであり生産性が低く実用化には至っていない。そこで本研究では新規プロセスとして、大量生産に適応できる乾式混合であるメカノケミカルプロセスに着目した。具体的にはZSM-5に対してメカノケミカル処理によって表面改質を行うことで、高い選択性を発現する触媒を作製することを目的とした。

原料粉末にはZSM-5ゼオライト（MFI, Si/Al=1,

Cation : NH_4^+) を用いた。原料ゼオライト100gに対して出力 3 kWで 3 min, 10min, 30minそれぞれメカノケミカル処理を行った。メカノケミカル処理は粒子間に強いせん断力を与えることによって粒子表面を改質させるプロセスである。概要図をFig. 1 に示す。原料および処理試料に対して、SEMによる微構造観察、XRDによる結晶性の確認、窒素吸着測定によりBET比表面積の評価を行った。更に、TIPBのクラッキング反応により外表面酸点の評価、トルエンのメタノールによるアルキル化反応 (Eq. 1) によってパラキシレンの選択性を評価した。トルエンのメタノールによるアルキル化反応には常圧固定床流通型反応装置を用い、500-600 μm に成形した触媒を100mg用いた。反応原料にはトルエン：メタノール = 1 : 1 の混合溶液を用い、触媒は空気流通下500℃で1時間前処理した後、He雰囲気下で反応温度400℃まで冷却してから反応を行った。(Eq.1参照) 反応生成物のキシレン混合物のうち、パラキシレンの割合から各試料のパラキシレン選択性を算出し比較、評価を行った。また反応後の触媒に対してTG-DTA測定を行い反応によって触媒中に析出したコークの量を評価した。

原料及びメカノケミカル処理を行った試料のSEM像、XRDパターンをFig. 2, Fig. 3 に示す。Fig. 2 よりメカノケミカル処理による微細化などといった形状の変化は見られなかった。しかし、メカノケミカル処理を行った試料ではゼオライト表面に凹凸の様な模様が見られた。これは原料ゼオライト同士がこすり合ってきたものではないかと考えられる。Fig. 3 よりメカノケミカル処理によってZSM-5由来の結晶構造に大きな変化は見られなかった。また、窒素吸着測定により算出したBET比表面積は原料と処理試料に違いは見られなかった。なお、原料及び処理試料を触媒としたTIPBのクラッキング反応結果を行ったところ、原料に比べてメカノケミカル処理を行った試料ではトルエンの転化率が低くなっていることが確認された。TIPBは非常に嵩高い分子であるため細孔内に進入できず、外表面酸点でのみ反応が起こる。したがって今回の結果からメカノケミカル処理によって外表面酸点が失活されたことが確認された。

原料及び処理試料を触媒としたトルエンのメタノールによるアルキル化反応の結果をTable 1 に示す。原料に比べて全ての処理試料でメタキシレン、オルトキシ

Eq. 1 トルエンのメタノールによるアルキル化反応式

Fig. 1 メカノケミカル処理の概要図

Fig. 2 原料および処理試料のSEM像

シレンの選択性が減少し、パラキシレンの選択性が向上していることを確認することができた。また、処理時間が長い試料ほどより向上していることがわかった。出発原料であるトルエンの転化率がほとんど減少せずにパラキシレンの選択性が向上したことから、先ほどのTIPBのクラッキング反応の結果と合わせると、メカノケミカル処理によってゼオライト外表面酸点だ

Fig. 3 原料および処理試料のXRDプロファイル

けを効果的に失活させることができ、パラキシレンの異性化反応を抑制することができたため選択性が向上したと考えられる。したがって本手法はZSM-5ゼオライトのパラキシレン選択性の向上に有効であることがわかった。

Table 2にTG-DTAの測定結果を示す。値は触媒反応後の各試料のコークの脱離に由来する重量減少割合

Table 1 トルエンのメタノールによるアルキル化反応結果（反応時間65min）

Catalyst	Toluene conv. ^{a)} /%	Product selectivity ^{b)} /%					M.B ^{c)} /%
		p-X	m-X	o-X	4-e.T	1,2,4-t.m.B	
ZSM-5 raw	28.4	22.4	43.2	16.4	8.6	9.2	85.7
3kW-3min	26.6	35.1	36.2	12.6	9.5	6.3	99.5
3kW-10min	26.5	36.0	35.8	12.5	8.9	6.7	91.7
3kW-30min	25.5	41.9	31.7	11.3	8.4	6.5	91.2

a) Toluene Conversion = (Total C -atoms of product) / (C -atoms of Toluene_{input}) × 100

b) Product selectivity = (C-atoms of the product) / (C-atoms of Toluene_{input} - C-atoms of Toluene_{output}) × 100

c) Material balance = (Total C -atoms of the product and Toluene_{output}) / (C-atoms of Toluene_{input}) × 100

Table 2 TG-DTAによる各試料の重量減少割合

試料名	重量減少割合 /%
ZSM-5 raw	-2.49
3kW-3min	-4.13
3kW-10min	-5.19
3kW-30min	-6.04

を示しており、この値の絶対値が大きい程コークがより析出していることを示している。原料に対してメカノケミカル処理を行った試料はコークが多く析出しており、また処理時間の長い試料ほど多いことがわかった。一般的に、触媒活性を低下させる要因であるコークは外表面酸点から選択的に析出していく。したがってメカノケミカル処理による外表面酸点の減少によってコークがより析出しやすくなったのではないかと考えている。外表面酸点にコークが多く析出するほど高

い選択性を示すことから、望ましい結果であると言える。

メカノケミカル処理により、ZSM-5ゼオライトの外表面酸点の選択的失活に成功し、トルエンのメタノールによるアルキル化反応においてパラキシレンの選択性の向上を確認することができた。本手法はゼオライト触媒の反応選択性の向上を目的とした、新しいプロセスとして有用であると考えている。