TATORAY プロセス

—昭和45年2月16日受理—

東レ株式会社 大谷 精彌・松岡 志郎
佐藤真佐樹

1. ま え が き

近年芳香族化合物、とくにベンゼン、キシレン類の需要は急激に増加してきた。従来、これらの芳香族の大部分はナフサの接触改質油、分解ガソリンなどからえられる B. T. X. 留分の抽出によつてゐる。

ここにえられる B. T. X. 留分の各成分比はその履歴によつて変動し、かつベンゼン、キシレンに比ベトルエンの需要は比較的少なく、必ずしもうまく需給のバランスがとれない現状である。それゆゑ、もしトルエンを不均化反応により経済的にベンゼンとキシレン類に変換できるならば、芳香族化合物の生産は非常に融通性が増し、たとえば合成セシイ企業においてナイロン、ポリエステル合成セシイの伸長に応じてその粗原料を弾力的に生産することが可能となる。またこのプロセスが完成すれば比較的価格の低いトルエンから有用なベンゼンおよびキシレン類を経済的かつ融通性をもつて生産しうるので、工業的にも重要な意義がある。

著者らを含めた東レ(株)K-6プロジェクトチームはこれらの事情に対応するためトルエンの不均化反応について検討を加え、その開発に成功し、工業化への道をひらいた。またその開発工業化に際しては、石油化学の種々のプロセスに経験の深いアメリカの UOP 社 (Universal Oil Products) の協力を得て、短期間で工業化に成功した。

すなわちこのプロセスは、TATORAY プロセスと呼称され、昭和44年秋東レ(株)川崎工場に世界で最初と考えられる商業プラントが完成し、10月から本生産が開始され、現在きわめて順調に稼働を続けている。

ここではこの TATORAY プロセスの概要を簡単に紹介するとともに、検討結果の詳細については既発表の技術論文¹⁾を参照していただきたい。

2. トルエンの不均化反応

トルエンの不均化反応は、通常固体酸触媒を用いて気相で行なわれ、主反応は次式で示される。

また併発する主な副反応は次式で示されるトルエンの脱アルキル反応および生成キシレンの不均化反応である。

この他にも若干の副反応が起こるが、とくに触媒上へのコークの生成は無視しえない。

本反応の化学平衡はメチル化ベンゼンのみの系では熱力学的データより求められており、トルエン不均化反応の平衡転化率は大略 55% である。メチル化ベンゼン以外のエチルベンゼン、エチルトルエンなどが含まれている場合の化学平衡をみると、下記のようになり²⁾、それらの含有量が小さければトルエン不均化反応の平衡はメチル化ベンゼンのみの系と同様に考えることができる。

水素は化学量論的には不変であるが、水素の存在は触媒上へのコークの付着を抑制できるので本プロセスでも水素存在下で反応が行なわれる。

表 1 トルエン不均化反応による平衡組成

(420°C, 31atm, 水素分圧/芳香族分圧 10atm/atm)						
成分 (mol %)			実 測 値		計 算 値	
ベ	ン	ゼ	ン	31.0	31.2	
ト	ル	エ	ン	43.3	41.3	
<i>o</i> -キ	シ	レ	ン	42.3	20.9	23.3
<i>m</i> -キ	シ	レ	ン	9.87		
<i>p</i> -キ	シ	レ	ン	4.66		
エチルベンゼン				2.15	4.8	4.2
エチルトルエン類				1.57		
トリメチルベンゼン類				3.22		

3. TATORAY プロセスの概要

3-1 触媒および反応条件

トルエンの不均化触媒についてはすでに多くの研究が発表されているが²⁻⁵⁾、高活性かつ安定性の高い(触媒活性の経時変化が少ない)触媒は必ずしもえられていないのが現状である。しかし前述したように東レ(株) K-6 プロジェクトチームにより活性、選択率ともに高く、かつ高い安定性を示す新規な不均化触媒が開発された。

ここにみいだされた新しい不均化触媒は T-81 と呼称される酸性活性を付与したシリカ・アルミナ系で、金属なども添加できる触媒である。そしてトルエン不均化反応に対する活性、選択率ともに高く、かつ数箇月にわたり活性持続性を示す。一方、T-81 系触媒の活性低下は触媒に付着するコークと密接な関係があり、一度低下した触媒活性も付着したコークを燃焼除去することによりもと通りに回復し、繰返し反応に使用できる。またコーク付着は反応系の水素により抑制され、最適条件下ではトルエン転化量 1kg 当たりたかだか 0.05 g・carbon 程度という値がえられている。

つぎに本プロセスの工業的な最適化は a) 触媒活性が十分に高い、, b) 触媒の活性持続性が長い(経時変化が少ない)、c) トルエンの総括収量が高い、d) 反応生成物の品質が高く、つぎの分離精製工程が容易であるという諸点を満足させることにある。このため T-81 触媒について化学平衡を考慮した速度論的検討および各種反応条件における反応生成物、触媒上に付着したコーク量などの検討を総合的に進め、工業的な操作条件を設定した。すなわち本プロセスの最適操作条件は下記の範囲に設定される。

表 2 最適操作条件の範囲

反 応 圧 力	10~50 atm
反 応 温 度	350~530°C
水素分圧/芳香族分圧	5~12 atm/atm
希釈ガス水素濃度	70 vol % 以上

種々の事情に応じてこれらの条件を適当に選択することにより、触媒の経時変化はほとんど認められず、頻繁な触媒の再生を行わずにすみ、経済性の高いプロセスとなる。

3-2 反応の特性

トルエンの有効な利用法の一つとしてすでに水素化脱アルキルによるベンゼン生成のプロセスが開発され、多数の商業的なプラントが稼動しているが、これと TATORAY プロセスと比較すると表1 のようになり、幾多の利点を有していることがわかる。

表 3 TATORAY プロセスと他のプロセスとの比較

	水 素 化 脱 アルキル	TATORAY プロ セス (不均化)
主 生 成 物	ベンゼン	ベンゼンおよびキシレン。なお生成比を調節できる
副 生 成 物	メタン, 高沸点物	低および高沸点物
芳香族環の収率 (%)	84	97.0 以上
水素の消費量 (Vol % 供給トルエン)	約 120	約 20
操 作 条 件		
温 度	高温 (> 650°C)	低温 (< 550°C)
圧 力	高压	低压 (< 35 atm)

つぎに生成物であるベンゼンおよびキシレンの代表的な分析例を表4 および表5 に示した。

表 4 生成ベンゼンの分析例

純	度	> 99.97%
銅	腐 蝕	Pass
Acid wash color		< No. 1
不純物	i -C ₆	0 wt ppm
	n -C ₆	0
	シクロペンタン	1
	メチルシクロペンタン	10
	シクロヘキサン	40
	i -C ₇	0
	n -C ₇	0

表 5 生成キシレンの分析例

p-キシレン	24~25%
o-キシレン	23~25%
m-キシレン	48~54%
エチルベンゼン	0.5~2%
非芳香族化合物	< 0.03%

これらの表から TATORAY プロセスの反応面での注目すべき特性として下記の点が上げられる。

1) 水素消費量が水素化脱アルキルプロセスの場合と比較して非常に少なく、その消費量はトルエン 1 kg 当たり約 4 g である (表 3, 4 参照)。

2) 反応で生成した C_9 芳香族を原料へ循環することにより芳香族の総括収率を容易に 97 wt % 以上にできる。なおこの際 C_9 芳香族中のエチルトルエンの不均化によりエチルベンゼンの生成が助長される心配もあるが、本プロセスで生成した C_9 芳香族を全量循環しても C_9 芳香族中のエチルベンゼン濃度はただだか 2% 程度である。

3) 不均化反応の選択性が高く、不純物の副生が少くないので高品質のベンゼン、キシレン類がえられる。とくにキシレン中のエチルベンゼンの含有量がきわめて少なく、通常 1% 程度であることは、分解ナフサ中のエチルベンゼン濃度が 35~40% 程度、ナフサの接触改質油よりえられる C_9 芳香族留分中のそれが 18~20% 程度⁶⁾ であるのとくらべ、p-キシレン分離工程の効率を大幅に上げうる利点となる。

4) 反応環境を適当に選択することによりベンゼンおよびキシレンの生成比を任意に調整できる。

3-3 プロセスのフローシートおよび経済評価

T-81 触媒の特性および適当な反応環境の選択により反応器の形式として最も簡単で経済的な単一断熱固定床方式が採用できるようになった。図 1 にトルエン

図 1 トルエン不均化プロセスのフローシート

ン不均化反応の工業プロセスの概略のフローを示した。

また表 4 に最終的にえられた代表的な経済評価データを示した。

表 6 代表的な経済評価データ (X/B=1.0 の場合)

供給原料	トルエン	1,000 kg
	水素	4 kg
生成物 (生成 C_9 を全量循環した場合)	ベンゼン	414 kg
	キシレン類	561 kg
	C_{10}^+	10 kg
	排ガス	19 kg
ユーティリティー	電力	73 kWhr
	蒸気	1.5 t
	冷却水 ($\Delta T=10^\circ C$)	2.6 t
	燃料	0.7×10^6 kcal
人員		1 人/シフト
投資額 (トルエン処理量 10 万/年 の場合)		約 7.2 億 (Battery limit 内ただしロイヤリティー, エンジニアリングフィーを除く)
触媒コスト (消費量/年)		約 3,000 万円 (設備能力同上)

4. ま と め

以上簡単に TATORAY プロセスについて紹介したが本文でもふれたようにこのプロセスは東レ (株) 川崎工場で 44 年 10 月から本格操業が開始され、現在まで触媒の再生を行なうことなくきわめて順調に稼動を続けている。なお本プロセスについてはいくつかの特許が申請され、日本、台湾、朝鮮では東レ (株) 自身がライセンスし、その他の区域ではアメリカ U.O.P 社にライセンスする権利を与えた。

〔付 記〕

本研究を推進した東レ (株) K-6 プロジェクトチームおよび御協力いただいた方々ならびに開発に際し助言をいただいた UOP Process Division (A Division of Universal Oil Products, U.S.A.) の C.V. Berger 氏に感謝する。

文 献

- 1) 小川, 林, 松村, 岩村, 佐藤, 大谷, 工化誌, **72** 2165 (1969)
- 2) 原, 八嶋, 化学と工業, **21**, 1274 (1968)
- 3) 越後谷, 正井, 斎藤, 村田, 中村, 森川, 化学工学, **31**, 386 (1967)
- 4) 下村, 細井, 広浜, 服部, 寺西, 多羅間, 石油誌,

7, 25 (1964)

6) 中村, 小口, 中山, 雨宮, 石油誌, 9, 634 (1966)

5) USP, 2795629 (1959)

“TATORAY” Process
—A New Transalkylation Process of
Aromatics Developed by Toray—

by Seiya Otani, Shiro Matsuoka and Masaki Sato

SYNOPSIS:—Toray has conducted research and development works in petrochemical field for many years.

One of the results thus obtained is “TATORAY” process—Transalkylation of Aromatics by Toray. This process is applicable in several fields, and the application to the raw materials for nylon and polyester synthetic fibers may be of particular importance.

Distinguished features of “TATORAY” process are summarized as follows :

- (1) Product molar ratio of benzene and xylene is adjustable in accordance with demand. This is the result of adequate selection of catalyst, feed stock, and operating condition. It is also noted that overall aromatic yield is maintained over 97% in “TATORAY”.
 - (2) Consumption of H_2 is very low since “TATORAY” reaction is carried out without appreciable side reactions such as aromatic ring loss. This is an advantage to areas where H_2 price is relatively high.
 - (3) The quality of benzene and xylene produced is extremely high. Especially, for production of these xylenes, low content of ethylbenzene (less than 2%) and high content of *p*- and *o*-xylenes are of great advantage, since it gives higher separation efficiency and yield, thus giving higher value for the xylene.
 - (4) Operating condition is much milder than conventional hydrodealkylation process.
-