論 文

トランスエチル化反応を利用するエチルベンゼンの分離*

島 田 恵 造**, 長 浜 静 男**

Separation of Ethylbenzene from C₈-Mixture by Transethylation*

by Keizo Shimada** and Shizuo Nagahama**

Summary : Ethylbenzene was separated from a xylene mixture by the following steps. The ethyl group was transferred to toluene or xylenes. The ethylxylene was reacted with toluene to form ethyltoluene, which was reacted with benzene to reproduce ethylbenzene. Equilibrium constants for each reaction were determined and were related to the structure of ethyl group accepters. Experimental results for each step of ethylbenzene separation were compared with the equilibrium concentration calculated using the equilibrium constants.

1 結 言

芳香族 C₈ 異性体のうち *o*, *m*, *p*-キシレンの間は酸触媒によって異性化が起こるが、エチルベンゼンのキシレンへの異性化は酸触媒のみでは起こらず、二元触媒系を用い水素加圧下で行わねばならないことはよく知られている。従ってポリエステル合成繊維原料として *p*-キシレンを製造する工業において酸触媒異性化工程を採用する場合にはエチルベンゼンを蒸留分離する。しかしエチルベンゼンと *p*-キシレンの沸点差は 2.2°C に過ぎず、これを蒸留で分離するためにはいわゆる超精密蒸留塔が必要となる。このような特別な装置を要しない化学的 C₈ 異性体分離法として、著者ら¹⁾は先に *tert*-ブチルアニソール・AlCl₃ 触媒系による混合キシレンの選択的 *tert*-ブチル化反応を利用する方法を報告した。

一方徳久ら²⁾は芳香族 C₈ 留分とベンゼンの間にトランスアルキル化を行ってトルエン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼンの混合物とし、これを分留してエチルベンゼンを製造する方法を提案した。その際エチルベンゼンとトルエン又はナフタレン間のトランスエチル化反応を報告し、混合キシレンからトルエンを用いてエチルベンゼンを分離する方法について特によい分離法とも考えられないと述べた。

エチル基のトランスアルキル化反応を組合せてエチルベンゼンを分離する方法はその他にも種々考えられるが、これらの方法の基礎となるトランスエチル化の平衡関係については前記徳久らの簡単な記述以外に見当たらない。

著者の一人(島田)³⁾は先に塩化アルミニウム触媒を用い、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン及びエチルキシレン類によるトルエンのトランスエチル化反応についてその機構を論じ S_N

2 型機構と、ヒドリド引抜き機構が併行して起こり、塩基性の強いエチル化アルキルベンゼンほどヒドリド引抜き機構が優先することを示したが、その際平衡の問題には触れなかった。本報告ではベンゼン、トルエン、キシレン各異性体に対するトランスエチル化の平衡と、トランスエチル化反応を利用するエチルベンゼンの分離法について検討した結果を述べる。

2 実 験

2.1 試 料

ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン及びキシレン各異性体は市販特級試薬を蒸留して使用した。エチルトルエン及びエチルキシレン類はトルエン及びキシレン各異性体と臭化エチルから無水塩化アルミニウムを触媒にして合成した。

無水塩化アルミニウムは市販特級試薬を塩化水素ガス中 250~300°C で昇華精製したものを使用した。

2.2 反 応

かくはん器、温度計付三口フラスコに所定の炭化水素混合物をとり、所定の温度に保った水浴又は湯浴に浸し、無水塩化アルミニウムの所定量を添加して反応を開始し、所定の時間ごとに約 1 ml の反応液をスポイトで取り出し、直ちに氷水中に注入して反応を停止させ、数回水洗したのち塩化カルシウムで乾燥して分析用試料とした。

2.3 分 析

分析は日立・Perkin-Elmer F 6 D 型昇温 ガス クロマトグラフに、Benton 34+DIDP 充てんカラム(2 m)を取付けて行った。

3 実験結果と考察

3.1 平衡値と平衡定数

3.1.1 ベンゼン、トルエンに対するエチル基の分配

ベンゼン(B)とエチルトルエン(ET)、あるいはエチルベンゼン(EB)とトルエン(T)の間でトランスエチル化反応を行うと反応(1),(2),(3)のほかにエチルベンゼンの不均化反応

* 昭和51年2月12日受理

本報を「芳香族炭化水素のアルキル化およびトランスアルキル化反応に関する研究(第9報)」とする。

** 帝人株式会社中央研究所(191日野市旭が丘4-3-2) Central Research Institute, Teijin Ltd. (4-3-2, Asahigaoka, Hino, Tokyo 191)

(4), 及びエチルトルエンの不均化反応 (5) が併発する。

(E_2B はジエチルベンゼン, E_2T はジエチルトルエンを表す。)

ベンゼンとエチルトルエン及びトルエンとエチルベンゼンの 1:1 mol 混合物から出発して 40°C で実測した平衡値を Table 1 の Reaction 1 の欄に示す。又, エチルベンゼンとエチルトルエン及びトルエンとジエチルベンゼンから出発して 40°C で実測した平衡値を Reaction 2 の欄に示す。更に 40°C で実測したエチルベンゼン及びエチルトルエンの不均化反応の平衡値を Reaction 4 及び 5 の欄に示した。以上の反応では触媒は無水塩化アルミニウムを炭化水素に対して 5 mol% 使用した。

Table 1 に示した平衡値から計算した反応 (1)~(5) の平衡定数を Table 2 に示す。

なお徳久ら²⁾は K_1 を約 2.5, K_4 を約 0.2 と報告し, Brown ら³⁾は K_4 に 0.23~0.28 の値を与えている。

Table 1 Isomer Distribution of Reaction 1~5 in the Equilibrium at 40°C Cat. $AlCl_3$ 5 mol%

Reaction	Equilibrium Distribution (mol %)							
	B	T	EB	ET	E_2B	E_2T	E_3B	E_3T
(1)	23.4	33.4	21.5	15.1	4.9	1.5	0.2	—
(2)	8.3	18.3	23.8	24.8	16.3	6.7	1.6	0.2
(4)	26.1	—	49.3	—	23.1	—	1.5	—
(5)	—	23.3	—	53.4	—	23.3	—	—

Table 2 Equilibrium Constants for Reaction 1~5

Reaction	$K_1 = \frac{EB \cdot T}{B \cdot ET}$	$K_2 = \frac{E_2B \cdot T}{EB \cdot ET}$	$K_3 = \frac{B \cdot E_2T}{EB \cdot ET}$	$K_4 = \frac{B \cdot E_2B}{(EB)^2}$	$K_5 = \frac{T \cdot E_2T}{(ET)^2}$
(1)	2.03	0.503	0.108	0.248	(0.222)
(2)	2.11	0.506	0.094	0.239	0.199
(4)	—	—	—	0.248	—
(5)	—	—	—	—	0.191
Mean Value	2.1	0.50	0.10	0.24	0.19

3.1.2 ベンゼン, キシレンに対するエチル基の分配

エチルベンゼンとキシレン各異性体, あるいはエチルキシレンとベンゼンの間でトランスエチル化反応を行うと反応 (6) と反応 (4) が併発する。

($o-X$ 等は o -キシレン等, $E-o-X$ 等はエチル化 o -キシレン等を表す。)

Table 3 Equilibrium Distribution and Equilibrium Constants for Reaction 6 at 40°C Cat. $AlCl_3$ 5 mol%

Reaction	Equilibrium Distribution (mol %)					$K_6 = \frac{B \cdot E-X}{EB \cdot X}$
	B	EB	X	E_2B	EX	
6-o	19.1	23.8	38.0	7.1	12.0	0.253
6-m	18.5	24.0	39.0	7.5	11.0	0.218
6-p	16.3	24.7	42.7	9.0	7.3	0.114

キシレン 3 異性体のそれぞれについて式 (6) の正逆反応 40°C で行って得た平衡値, 並びにそれから計算した平衡定数 Table 3 に示す。

3.1.3 トルエン, キシレンに対するエチル基の分配

エチルトルエンとキシレン各異性体, あるいはトルエンとチルキシレンの間でトランスエチル化反応を行うと反応 (7) と反応 (5) が併発する。

キシレン 3 異性体のそれぞれについて反応 (7) の正逆反応 40°C で行って得た平衡値, 並びにそれから計算した平衡定数を Table 4 に示す。

Table 4 Equilibrium Distribution and Equilibrium Constants for Reaction 7 at 40°C Cat. $AlCl_3$ 5 mol%

Reaction	Equilibrium Distribution (mol %)					$K_7 = \frac{T \cdot EX}{ET \cdot X}$
	T	X	ET	EX	E_2T	
7-o	21.8	33.0	23.4	17.0	4.8	0.480
7-m	21.1	34.0	23.8	16.0	5.1	0.418
7-p	19.0	37.2	24.8	12.8	6.2	0.264

3.1.4 平衡定数の大きさについて

Table 2~4 で得た平衡定数の大きさは, エチルベンゼンからエチル基を受取る反応については, $T > o-X > m-X > p-X$ となり, 又エチルトルエンからエチル基を受取る反応については $B > EB > o-X > m-X > p-X$ の順になった。即ちベンゼン核に置換基がふえるほどエチル基を受取り難くなり, 又, キシレンに対しては o -, m -, p - の順に移行し難くなっている。このことはエチルトルエンの異性体中では o -異性体が最も生成エネルギーが高いことに対応する脚注1)。即ち p -キシレンにエチル基を導入する場合は必ずエチル基の o -位に置換が起こるため, 生成エネルギーが高くなり, 従って平衡定数が小さくなる。

3.2 C_8 混合物よりエチルベンゼンの分離

トランスエチル化反応を利用して芳香族 C_8 混合物からエチルベンゼンとキシレンを分離する方法は大きくわけて, i) エチルベンゼンのエチル基を適当な受容体に移行させる反応 (キシレン濃縮工程), ii) エチル化された受容体を分離したのちエチル基をベンゼンに再移行させ, エチルベンゼンを合成する反応 (エチルベンゼン再生工程), という二つの反応工程が成立っている。エチル基受容体としてトルエン及びキシレンを用いる場合について検討した。

3.2.1 エチル基受容体としてトルエンを用いる場合

芳香族 C_8 混合物にトルエンを加え反応 (1) の逆反応を行ってエチルトルエンを生成させ, これを蒸留分離してベンゼンと間に (1) の正反応を行ってエチルベンゼンを再生する。

重量比で 1:1 のトルエンと C_8 混合物 (エチルベンゼン度 38.5% 及び 19.4%) 及び 1:2 のトルエンと C_8 混合物 (エチルベンゼン度 5%) を用いて 60°C で反応した結果 Table 5 に示す。

反応 (1) だけが起ると仮定して K_1 の値を用いて計算し

脚注1) エチルトルエンの ΔG_f° は 298°K において o 体, 31.33; m 体, 30.22; p 体, 30.28 kcal/mol と計算されている⁴⁾。

Table 5 Transethylation of Toluene with C₈ Mixt. at 60°C Cat. AlCl₃ 10wt%

No.	C ₈ :T (wt)	Time (hr)	Product Distribution (mol%)							EB/C ₈	
			B	T	EB	X	ET	E ₂ B	EX	Obs.	Calc. from K ₁
8	1:1	0	—	53.8	17.8	28.4	—	—	—	38.5	—
		3	11.9	44.3	5.5	26.4	9.5	0.4	2.0	17.2	18.6
9	1:1	0	—	53.7	9.0	37.3	—	—	—	19.4	—
		3	7.1	48.3	1.8	35.7	5.4	0.1	1.6	4.8	6.1
10	2:1	0	—	36.5	3.2	60.3	—	—	—	5.0	—
		2	2.1	35.5	0.9	59.2	1.0	0.1	1.1	1.5	0.7

C₈ 混合物中のエチルベンゼン濃度を Table 5 に併記した。実際には反応 (6) 及び反応 (4) が併発するので C₈ 混合物中のエチルベンゼン濃度は上記仮定による計算値より低くなる (No. 10 は平衡に到達していないと考えられる)。

各段階の反応生成物を蒸留して、エチルトルエン留分を分離し、これをベンゼンと反応させてエチルベンゼンを再生すると高純度のエチルベンゼンが得られる。これは反応 (1) の正反応である。エチルトルエンとベンゼンの 1:1 重量比混合物を反応させた結果を Table 6 に示す。

Table 6 Transethylation of Benzene with Ethyltoluene at 60°C B:ET=1:1 (wt), AlCl₃ 10wt%

Time (hr)	Product Distribution (mol%)					
	B	T	EB	ET	E ₂ B	E ₂ T
0	60.6	—	—	39.4	—	—
2	35.1	29.3	22.2	9.6	3.3	0.5

3.2.2 エチル基受容体としてキシレンを用いる場合

芳香族 C₈ 混合物に触媒を加えて反応 (6) の正反応を行い、分留してエチルキシレン留分を取出し、これとトルエンの間に反応 (7) の逆反応を行ってエチルトルエンとキシレンに換え、再び分留してエチルトルエンを取出しこれをベンゼンと反応させ (反応 (1) の正反応) エチルベンゼンを再生する。エチルキシレン留分を直接ベンゼンと反応させたのではエチルベンゼンとキシレンの混合物が生成するので、エチルベンゼン分離法とはならない。

エチルベンゼン濃度の異なる C₈ 混合物 4 試料を調製し 50°C で 2 時間反応を行った結果を Table 7 に示す。K_{1-m} と K₁ の値を用いて計算した C₈ 留分中のエチルベンゼン濃度を Table 7 に併記した。計算値と実測値はよい一致を示した。Table 7 の 4 段の反応で得られたエチルキシレン及びジエチルベンゼン

Table 7 Transethylation of Xylenes with Ethylbenzene at 50°C Cat. AlCl₃ 10wt%

No.	Time (hr)	Product Distribution						EB/C ₈	
		B	EB	X	EX	E ₂ B	Obs.	Calc.	
11	0	—	38.5	61.5	—	—	—	—	
	2	15.4	18.6	50.6	10.9	4.5	26.9	26.2	
12	0	—	27.0	73.0	—	—	—	—	
	2	12.9	11.7	62.5	10.5	2.4	15.8	15.3	
13	0	—	16.0	84.0	—	—	—	—	
	2	9.6	5.6	75.2	8.8	0.8	6.9	6.8	
14	0	—	7.0	93.0	—	—	—	—	
	2	5.1	1.8	88.0	5.0	0.1	2.0	1.7	

留分 (以下 C₁₀ 留分とする) を一括してこれに等重量のトルエンを加えてトランスエチル化を行った結果を Table 8 に示す。

3.3 分離法の比較

エチル基受容体としてトルエンを用いる場合、3.2.1 に示したようにトルエンとエチルベンゼンの反応でエチルトルエンが生成するだけでなく、エチルベンゼンの不均化やエチルベンゼンとキシレンの反応も起こり、かなりの量の C₁₀ 留分が生成する。従ってエチル化物をそのままベンゼンと

Table 8 Transethylation of Benzene with C₁₀ Fraction at 60°C Cat. AlCl₃ 10wt%

Time (hr)	Product Distribution (mol%)						
	B	T	EB	X	ET	E ₂ B	EX
0	—	58.8	—	—	—	8.7	32.5
2	2.2	27.9	4.4	22.1	30.9	2.1	10.4

反応させたのではキシレンを含むエチルベンゼンが得られ、高純度のエチルベンゼンを得ることはできない。そのためトルエンとの間にトランスアルキル化を行ってエチルトルエンとキシレンに変え、エチルトルエンをベンゼンと反応させることが必要となり、エチルベンゼン再生工程に関しては結局キシレンを受容体として用いる場合 (3.2.2) と同じになる。

又、キシレン濃縮工程については、トルエンを用いる場合には C₈ 混合物に等重量のトルエンを反応させて 3 段の反応でエチルベンゼン濃度 40% から 1.5% に低下せしめるのに対し、キシレンを用いる場合には 4 段の反応で 2% まで低下させる。キシレン混合物の異性化による *p*-キシレン製造プロセスの原料としてはエチルベンゼン濃度が 3% 以下であればよい。両者を比較するとトルエンを用いる方が反応回数が少ないが、各段階で蒸留を行うことを考えるとトルエンを用いる方は約 1.2~1.5 倍量を処理することになり、むしろキシレンを受容体として用いる方が有利と考えられる。

4 総 括

トランスエチル化反応を利用して芳香族 C₈ 混合物からエチルベンゼンを分離する方法を検討した。分離は i) C₈ 混合物のエチル基を受容体に移行させるキシレン濃縮工程と ii) エチル化された受容体を分離したのちこのエチル基をベンゼンに移行させるエチルベンゼン再生工程から成立つ。受容体としてトルエン及びキシレンを用いる場合を比較検討した。いずれの場合でも生成する C₁₀ 留分でトルエンをトランスエチル化し、得られるエチルトルエンをベンゼンと反応させて高純度のエチルベンゼンを得ることができた。

それぞれの工程で起こる反応について平衡定数を求めてこれによる計算値を実測値と比較した。

謝 辞

本報告の公表を許可された帝人株式会社中央研究所長坂尻昭一博士に感謝する。

文 献

- 1) 島田, 長浜, 石油誌, 19, (5), 409 (1976).
- 2) 徳久, 大沼, 石油学会第 8 回研究発表会講演要旨集, 28 (1965).
- 3) 島田, 日化, 90, 1041 (1969).
- 4) Brown, H.C., Smoot, C.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2176 (1956).
- 5) Stull, D.R., Westrum Jr., E.F., Sinke, G.C., "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", 371 (1969) John Wiley.