ゼオライト触媒による芳香族炭化水素 の変換反応 (第1報)

合成ゼオライト触媒によるトルエンとトリ メチルベンゼンのトランスメチル化反応

井 上 武 久*, 佐 藤 真佐樹*

ゼオライト触媒のアルキル基移動反応に対する活性をトルエン, トリメチルベンゼン原料により, 固定床流通式反応装置を用い水素加圧下で調べた。モルデナイト, Y型ゼオライトとも高い活性を示すが, その特性は大きく異なっている。モルデナイトはトルエン主体の原料, あるいは分子内メチル基移動反応の触媒に適している。Y型ゼオライトはトリメチルベンゼンを含む原料, あるいは分子間メチル基移動反応の触媒に適しており, *o*, *p* 配向性を反映した生成物が得られる特徴がある。これらの結果は酸強度, 酸量, 酸点の配列, および細孔構造のちがいに説明される。

1. 緒 言

キシレンの異性化反応およびトルエンの不均化反応は合成繊維, 合成樹脂原料の製造において重要な位置を占めているが, 芳香族原料をより有効に活用するためにはこれらの反応を含む芳香族炭化水素のアルキル基移動反応は今後更に工業的重要性を増すものと考えられる。

合成ゼオライトがこの様な反応に対しすぐれた活性を示す事は知られており, 特に合成モルデナイトについてはトルエンの不均化反応で非常に高い活性を示す事^{1),2)}, あるいはその細孔径がアルキル芳香族炭化水素の分子径に近く分子ふるいの選択性を付与できる可能性が高い事³⁾などの理由で報告例が多い。しかしながら, ゼオライト触媒によるアルキル芳香族炭化水素の転化反応に関する研究は不均化, 分子間トランスアルキル化⁴⁾, または脱アルキル化反応を対象としたものが多く, 工業用触媒として最も重要な特性の一つである選択性, 例えば異性化と不均化活性の比較についての報告などはほとんど見当たらない。

われわれは高活性かつ高選択性のアルキル芳香族炭化水素転換用触媒の開発を目標とし, まづその指針ともなる合成モルデナイトおよびY型ゼオライトの触媒特性, 反応の適性を把握する事を目的とし本研究を行った。すなわち, トルエンとトリメチルベンゼンの混合比率を変え, 上記ゼオライトの触媒活性を測定すればメチル置換基数の増加による反応性の変化, あるいはメチル基の分子間トランスアルキル化と分子内異性化の選択性についての情報が得られると考えた。

2. 実 験

2.1 触 媒

HZ, HY 触媒; ゼオライトは Norton 社製モルデナイト(Z), および Union Carbide 社製Y型ゼオライト(Y)を使用

昭和 55 年 7 月 3 日受理

* 東レ株式会社基礎研究所 (248 神奈川県鎌倉市手広 1111)

した。これらのゼオライトを塩化アンモニウム水溶液により十分アンモニウム交換し, 乾燥後 3 mmφ×2 mmH に打錠成型し 500°C で 4 時間焼成して触媒とした。両触媒のアンモニウム交換率を残存 Na 量から求めたところ, HZ 98%, HY 85% であった。

Si-Al 触媒; 比較触媒として 触媒化成(株)製シリカ-アルミナ (Low アルミナ) をゼオライト触媒同様打錠成型し, 焼成したものを用いた。

2.2 原 料

トルエン(T), および 1, 2, 4-トリメチルベンゼン(124 TMB) は市販の試薬特級品を水, および芳香族酸化物の混入を防ぐ目的で, モレキュラー・シーブズ 13X で処理して使用した。

2.3 反応方法

反応は固定床流通式反応装置を用い水素加圧下で行った。反応条件は圧力 30 kg/cm²・G, 水素対芳香族炭化水素モル比 10 と一定にし, 反応温度と接触時間を変化させた。接触時間のパラメーターとしては次式で示す W/F を用いた。

$$W/F = \frac{\text{触媒重量 (g)}}{\text{芳香族炭化水素供給速度 (mol/hr)}}$$

反応生成物は反応圧力下, 0°C で冷却, 液化して捕集しガスクロマトグラフィーで分析した。なお, 反応結果の計算には反応開始後 4~5 時間目の生成液を用いた。

2.4 分析法

ガスクロマトグラフィーの条件を以下に示す。

カラム: Benton 34 (5部)-DIDP (3部)-スクアラン
(0.5部)/Celite 545
60~80 mesh, 3 mm × 5 m

カラム温度: 90°C

キャリアーガス: He, 40 ml/min.

2.5 計算法

本実験では一部の結果 (HY 触媒によるトルエンの不均化反応) を除いては分解などの副反応は小さかったので, 反応後の液回収率を 100% とみなし, 反応生成物の組成から収率および

Table 1 Activity of HZ Catalyst

Exp. No.	T/124TMB (mol/mol)	W/F (g·hr/mol)	Temp. (°C)	Composition (mol%)				
				B	T	X	TMB	TEMB
1-1	10/0	100	360	19.5	62.1	16.1	2.1	0.2
1-2	10/0	100	380	25.2	50.5	20.8	3.2	0.3
1-3	7/3	100	360	6.4	39.6	34.6	18.3	1.0
1-4	5/5	100	340	2.5	33.5	30.5	31.2	2.3
1-5	5/5	100	360	3.5	28.1	37.5	27.4	3.3
1-6	3/7	100	360	1.6	15.8	35.6	40.7	6.3
1-7	0/10	100	320	0.5	1.3	19.0	64.1	15.1
1-8	0/10	100	340	0.3	3.7	22.8	53.9	19.3

TMB : Trimethylbenzene TEMB : Tetramethylbenzene

Table 2 Activity of HY Catalyst

Exp. No.	T/124TMB (mol/mol)	W/F (g·hr/mol)	Temp. (°C)	Composition (mol%)				
				B	T	X	TMB	TEMB
2-1	10/0	100	350	8.3	81.6	7.3	1.0	(1.8)*
2-2	10/0	100	370	12.9	72.7	10.5	1.5	(2.4)*
2-3	7/3	100	220	0.4	58.4	14.7	22.6	3.9
2-4	5/5	100	220	0.7	39.7	26.4	28.7	4.5
2-5	5/5	100	250	1.4	34.6	30.8	28.1	5.1
2-6	3/7	100	220	0.4	27.9	22.3	39.9	9.6
2-7	0/10	100	200	0.1	1.0	18.6	61.8	18.5
2-8	0/10	100	220	0.2	2.4	23.0	51.6	23.0

()* : C₆- non-roma. hydrocarbons

Table 3 Activity of Si-Al Catalyst

Exp. No.	T/124TMB (mol/mol)	W/F (g·hr/mol)	Temp. (°C)	Composition (mol%)				
				B	T	X	TMB	TEMB
3-1	10/0	50	410	7.8	86.0	6.2	—	—
3-2	5/5	200	350	0.5	42.7	16.5	35.9	4.4
3-3	5/5	200	390	1.0	41.0	21.9	30.7	5.4
3-4	3/7	200	390	0.8	37.4	22.5	31.9	7.3
3-5	0/10	100	350	0.0	0.6	12.3	74.8	12.3
3-6	0/10	100	400	0.0	1.5	16.0	67.0	15.5

転化率を求めた。

3. 結 果

アルキル芳香族炭化水素のアルキル基移動反応におけるモデルデナイトおよびY型ゼオライトの触媒特性を比較するため、トルエンと1,2,4-トリメチルベンゼンの混合比の異なる原料を用いた反応を行った。各触媒毎の反応結果を**Tables 1~3**に示した。また、**Tables 4, 5**にはトルエンと1,2,4-トリメチルベンゼンのトランスアルキル化反応と、1,2,4-トリメチルベンゼンの不均化反応における生成物中の芳香族炭化水素の異性体分布を示した。両ゼオライト触媒とも、Si-Al触媒に比べ高いメチル基移動活性を示すが、その内容には大きな差が認められる。

3-1 メチル置換数による活性変化

Tables 1~3の結果を各原料組成毎に反応温度と転化率について整理すると**Fig. 1**の関係が得られる。なお、Si-Al触媒については反応の活性化エネルギーを、Exp. 3-2, 3-3の結果を参考にし約20 kcal/molで近似し、反応温度20°CがW/Fの倍に相当するとしてデータの整理を行った。更に**Fig. 1**を基に、転化率が35 mol%となる時の反応温度と原料中のトリメチルベンゼン含有率の関係を各触媒毎に求めると**Fig. 2**が

Table 4 Distribution of Xylene and Trimethylbenzene Isomers Transalkylation of Toluene with Trimethylbenzene

Exp. No.	Cat.	Xylene (%)			Trimethylbenzene (%)			
		<i>p</i> -	<i>m</i> -	<i>o</i> -	135-	124-	123-	
1-3	HZ	24.6	52.9	22.5	24.5	64.5	9.0	
2-4	HY	30.7	45.3	24.0	17.1	75.8	7.0	
2-5	HY	25.4	52.5	22.1	21.1	72.3	6.6	
Thermodynamic Equilibrium								
		200°C	24.1	55.1	20.8	27.8	61.7	10.5
		350°C	23.7	52.9	23.4	23.6	62.1	14.3

得られる。**Fig. 2**よりトリメチルベンゼン含有率の増加にともなう活性の上昇度合は触媒系により異なり、HY>Si-Al>HZの序列でその依存性が高い事が分る。すなわち、HY触媒はトルエンの不均化反応ではHZ触媒より活性が劣り、また収率よく平衡転化率近くまで反応を進める事はできないが、トリメチルベンゼン含有率の増加にともなう活性上昇が著しく、トリメチルベンゼン含有率が半分を越えると高転化率までトランスアルキル化を進める事が可能となる。一方、HZ触媒では

Table 5 Distribution of Xylene, Trimethylbenzene and Tetramethylbenzene Isomers
Disproportionation of Trimethylbenzene

Exp. No.	Cat.	Xylene (%)			Trimethylbenzene (%)			Tetramethylbenzene (%)		
		<i>p</i> -	<i>m</i> -	<i>o</i> -	135-	124-	123-	1245-	1235-	1234-
1-7	HZ	23.8	52.7	23.5	24.9	65.5	9.5	37.2	51.9	10.9
2-7	HY	19.0	49.0	32.0	7.8	88.1	4.1	60.0	35.1	4.9
2-8	HY	22.8	50.4	26.8	12.2	82.6	5.2	46.6	46.5	6.9

Fig. 1 Activities of HZ, HY and Si-Al Catalyst

Fig. 3 Selectivity between Transalkylation and Disproportionation

Fig. 2 Effect of Feed Composition

トルエン～トリメチルベンゼンの全領域にわたって平衡値近くまで転化率を上げる事ができるが、トリメチルベンゼン含有率が増加してもそれにともなう活性上昇は HY, Si-Al 触媒に比べて小さい。

次にトルエンとトリメチルベンゼンの混合液を原料とした時の異種分子間のトランスアルキル化と、同種分子間の不均化反応の選択性を比較してみる。T/124 TMB=5/5 mol/mol の原料を用いた時の結果について、キシレン(X)収率をパラメータとしてテトラメチルベンゼン (TEMB) とベンゼン(B) 生成率の比をプロットすると **Fig. 3** が得られる。**Fig. 3** においても HZ 触媒が他の触媒系と異なる事が示される。すなわち、HY, Si-Al 触媒ではトリメチルベンゼンの反応性がトルエンより高く、トリメチルベンゼンはトルエンとの間でトランスアルキル化を行うより同種分子間で不均化を行う割合が相対的に多く、転化率の低い領域ではトルエンの不均化はほとんど無視しうる程度である。HZ 触媒ではトルエンとトリメチルベンゼンに反応性の差がみられず、両成分が不均化する割合はそれぞれ同等であり、また **Table 1** でも原料の T/TMB モル比と生成液の B/TEMB モル比に良い一致がみられる。従って、トランスアルキル化反応と不均化反応の選択性という観点から両ゼオライトを比較すれば、HY 触媒はトリメチルベンゼンの不均化が優先しやすいので HZ 触媒の方が有利といえる。

3.2 トランスアルキル化生成物の異性体分布

Tables 4, 5 に示される様にトランスアルキル化生成物であるキシレン、テトラメチルベンゼンの異性体分布が HZ, Si-Al 触媒では熱力学的平衡組成に一致しているが、HY 触媒では異なる組成を与えている。

Tables 5, Exp. 2-7, 2-8 に示される様に、HY 触媒では原料の 124 TMB もあまり異性化されていないので、このような現象は分子間のトランスアルキル化反応に比べ分子内の異性化反応が遅いため、アルキル化時の配向性が生成物に反映した結果と考えられる。そして、生成するキシレンはメタキシレン

(*m*X) とオルソキシレン (*o*X) が多いことから、アルキル化剤として使用されるメチル基は主に 1, 4 位のメチル基である事が示される。一方、トルエンと 1, 2, 4-トリメチルベンゼンのトランスアルキル化反応で生成するキシレン中のパラキシレン (*p*X) 濃度は熱力学的平衡組成以上になっており、トルエンがアルキル化される時は *p* 位への配向性が強い事を示している。また、1, 2, 4-トリメチルベンゼンの不均化反応で得られるジュレン (1245 TEMB) 濃度も熱力学的平衡値 (35%) 以上であり、アルキル芳香族炭化水素のトランスアルキル化、および不均化反応でもアルコール等のアルキル化剤を使用した時と同様の *o*, *p* 配向性を示す事が分かった。

4. 考 察

アルキル芳香族炭化水素の不均化、トランスアルキル化反応で B 酸点は必ずな活性点と考えられている。また、Csicsery 等⁹⁾ は異性化反応では B 酸点が、不均化反応では B 酸点と L 酸点が効いていると報告している。しかしながら、HZ および HY 触媒で観察された特異な反応性を B 酸量と L 酸量のちがいが、または酸強度分布だけで説明するのは不十分であり、ゼオライトに特有な立体規則性、あるいは細孔構造の影響を加味して考察する必要がある。

4.1 細孔径について

ゼオライトの細孔径が均一な事を利用して反応に選択性をもたせたり、あるいは反応の選択性からゼオライトの有効細孔径を推定したりする試みが多数報告されている。これらの報告から HZ 触媒の有効細孔径は 8.2~8.6 Å⁶⁾、HY 触媒の有効細孔径は 9 Å 以上と考えられる。また、X 線による構造解析では Y 型ゼオライトの空洞内部の直径は約 13 Å と求められており、細孔の大きさについては HY > HZ という関係にある。従って、より大きな細孔径を有する HY 触媒でトランスアルキル化時に *o*, *p* 配向性があらわれた事は、いわゆる分子ふるい効果的な形状選択性に起因するものではなく、既に述べた様に分子内の異性化速度と分子間のトランスアルキル化速度の比によるものと考えられる。

4.2 細孔構造について

Si-Al 触媒の反応結果を、細孔構造の制約を受けない時のモデルケースとすれば、Figs. 2~3 に示されるゼオライト触媒の特性は主空洞の形状；HY 触媒はつぼ型、HZ 触媒はトンネル型、および空洞の連結数；HY 触媒は 4 方向、HZ 触媒は 2 方向が大きく効いていると考えられる。すなわち、HZ 触媒ではこの様な細孔構造が分子間のメチル基移動反応を抑制する方向に作用し、HY 触媒では逆に促進させる作用を及ぼしていると考えられる。

HZ 触媒の抑制作用を示すと以下の様である。

(1) 芳香族炭化水素は主空洞内で一列にしか吸着できないので隣り合った分子間でのみ反応が行われる。従って、反応の選択性は空洞内に存在する芳香族炭化水素の割合 (≒原料組成) で決まり、芳香族炭化水素の反応性が反応結果に直接影響を与える事はない。

(2) 分子間のメチル基移動反応は隣り合った分子間でメチル基と空位のベンゼン核が対応する必要がある。アルキル芳香族は主空洞内で自由に回転できないので、メチル置換基数が増

えるところの対応がとれる確率が小さくなり、対応がとれない時は異性化反応を経る必要がある。

(3) 主空洞入口の径が約 8 Å⁴⁾ で、トンネル状の細孔構造は他の触媒に比べアルキル芳香族の置換基が増える程、活性点への拡散が不利になる様作用する。

一方、HY 触媒では空洞内部の広がり、入口の数などの点で HZ 触媒で述べた様な制約を受けず、逆に芳香族炭化水素を 4 分子程度吸着し得るスーパー・ケージが分子間の接近を容易にし、分子間のメチル基移動反応を行わせるのに都合よくできていると考えられる。

4.3 酸性について

アルキル芳香族炭化水素のアルキル基移動反応において HZ、HY 触媒は共に高い活性を示す。両者に共通するものとして立体規則性の高い結晶構造である事が考えられ、これらを統一して説明できるものとして酸強度、酸量、および酸点の配列を組合わせた次の様な反応機構を考案した。

(1) カルボニウムイオンの生成と活性化作用

③ [A] or [B] → 異性化反応

④ [B] + [C] → 分子間メチル基移動反応

(2) 活性化作用 上に示した活性化は、芳香族分子程度の距離にある一対の B 酸点の作用と考え、その内容を次に示す。

すなわち、酸強度、酸量が①のカルボニウムイオン生成に関与するが、次の⑤、⑥の活性化作用が実際の触媒活性により大きく寄与していると考えられる。

HZ 触媒は酸強度は強いが酸点の密度はそれ程高くないので活性化作用はあまり大きくなく、かつ細孔の制約を受ける割合が高いと考えられる。また、HY 触媒は酸強度は強くないが、酸点の数・距離が活性化作用に有効に働き、細孔の形状も分子間のメチル基移動反応に対し有利になっていると考えられる。これらの条件を先の機構にあてはめると両ゼオライトの反応特性をほぼ矛盾なく説明する事ができる。

4.4 HZ, HY 触媒の適性について

以上の考察から両ゼオライトの特性の差と、その要因がかなりはっきりして来たと思われるが、今後触媒改良を検討するにはこれらの特性を有効に活用する必要がある。

HZ 触媒はトルエンを主体とする芳香族炭化水素の不均化，トランスアルキル化反応に適する。トルエンとエチルトルエン等を含む C_9 芳香族炭化水素とのトランスアルキル化反応に対しては，酸強度，活性化作用の点で HY 触媒より脱アルキル化反応を進めやすいと考えられるので，エチル基を脱アルキル化させ，トルエンとトリメチルベンゼンのトランスアルキル化反応を効率よく行わせられると思われる。また，モルデナイトは不均化活性だけでなく異性化活性もすぐれているので，細孔構造に基づく不均化活性の抑制作用を利用すれば，高活性，高収率のキンレン異性化触媒としての可能性も考えられる。

HY 触媒は活性化作用に特徴のある触媒系であり，アルキル置換基の多い芳香族炭化水素，または置換基の炭素数が多い芳香族炭化水素の分子間アルキル基移動反応に適しており，特にその際の *o*, *p* 配向性を生ずるのが有利で次の様な反応例が考えられる。

5. 結 言

(1) アルキル芳香族炭化水素のアルキル基移動反応におけるゼオライト触媒の高活性は酸強度，酸量，酸点の立体的配置により説明される。

(2) HZ 触媒は酸強度が強いので，トルエン主体の芳香族炭化水素の不均化，トランスアルキル化反応に適している。一方，HZ 触媒の細孔構造は分子間のアルキル基移動反応を抑制する作用があり，アルキル置換基が増えても活性上昇は HY，Si-Al 触媒より小さい。

(3) HY 触媒は酸点の配列，および細孔構造が分子間のアルキル基移動反応に対し有利に作用し，反応時の *o*, *p* 配向性を残した反応生成物を得る事ができる。

References

- 1) Benesi, H. A., *J. Catal.*, **8**, 368 (1967).
- 2) Yashima, T., Moslehi, H., Hara, N., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **12**, 106 (1970).
- 3) Namba, S., Iwase, O., Takahashi, N., Yashima, T., Hara, N., *J. Catal.*, **56**, 445 (1979).
- 4) Yashima, T., Matsuoka, Y., Maeshima, T., Hara, N., *J. Japan Petrol. Inst.*, **15**, 487 (1972).
- 5) Csicserry, S. M., Hickson, D. A., *J. Catal.*, **19**, 386 (1970).
- 6) Csicserry, S. M., *J. Catal.*, **19**, 394 (1970).

Summary

Conversion of Aromatic Hydrocarbons with Zeolite Catalysts (Part 1)

Transmethylation of Toluene and Trimethylbenzene on Synthetic Zeolite Catalysts

Takehisa INOUE* and Masaki SATO*

The transmethylation reactions of toluene and trimethylbenzene on synthetic zeolite catalysts were investigated by using a fixed bed flow apparatus. Both the mordenite and the Y type zeolite showed excellent activities for these reactions, but their catalytic properties were different.

The mordenite catalyst shows high activity over the whole range of toluene and trimethylbenzene compositions. However, its activity is not enhanced so much by increasing the trimethylbenzene content. (Fig. 2). The Y type zeolite shows less activity than the mordenite for toluene disproportionation reaction, but its activity increased markedly by increasing the trimethylbenzene content. Accordingly, the activity of Y type zeolite is higher than that of mordenite when the feed contains trimethylbenzene. (Fig. 2).

With regard to selectivity for intermolecular reaction and for intramolecular reaction, the mordenite favors the former reaction and the Y type zeolite favors the

latter. (Tables 4, 5).

These results can be explained by assuming the following reaction mechanisms and the steric effect of zeolite pore structure.

- (1) Formation of carbonium ion

- (2) Formation of activated molecule

- (3) Intermolecular reaction

- (4) Intermolecular reaction

* Basic Research Laboratories, Toray Industries, Inc.
(1111, Tebiri, Kamakura, Kanagawa 248)

Keywords

Zeolite, Mordenite, Toluene, Trimethylbenzene, Transalkylation, Isomerization