ゼオライト触媒による芳香族炭化水素 の変換反応 (第 2 報)

キシレン異性化用モルデナイト触媒の改良

井 上 武 久*, 佐 藤 真佐樹*

キシレン異性化触媒としての選択性の改善法を、モルデナイトを中心に検討した。反応は水素加圧、固定床流通式反応装置を用いて行った。

モルデナイトは酸強度が強いので高い異性化活性を有し、かつトンネル状細孔により不均化活性が抑制されており、活性、選択性の両面で最も好ましい素材である。このモルデナイトの結晶性、あるいはアルカリ交換率を下げると、不均化活性を大幅に低下でき、選択性が改善される。これらの結果は不均化反応に必要な酸点の数は異性化反応より多いという考え方で説明される。

1. 緒 言

前報¹⁾にお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けるモルデナイトと Y 型ゼオライトの活性を調べ、触媒としての特性をつかむことができた。その中で、モルデナイトはその細孔構造の特異性を利用すれば、キシレン異性化触媒として収率の改善が期待できる素材であることを指摘した。そこで、今回はキシレン異性化反応において、モルデナイトを中心に選択性の改善の検討を行った。

工業用キシレン異性化触媒に重要な性能としては活性、選択性、触媒寿命などが挙げられるが、選択性は原料原単位に直接影響を与え、経済性からは最も重要な因子である。異性化触媒の選択性はキシレン異性化速度と不均化、脱アルキル、分解等の副反応速度の比で決まるが、ゼオライト系触媒においては副反応中のかなりの部分を不均化反応が占めるので、まず異性化反応と不均化反応の選択性に注目して検討を行った。

2. 実 験

2.1 触 媒

(1) ゼオライトは次のものを使用した。

合成ゼオライト Norton 社製合成モルデナイト (Z), 日本化学工業(株)製合成モルデナイト (M), U. C. C. 製 Y 型ゼオライト (Y)

天然ゼオライト 福島県天栄産 (NMT), 宮城県白石産 (NMS), 北海道長万部産 (NMO)

これらのゼオライトは前報¹⁾と同様、十分 NH_4^+ 交換した後、打錠成型、焼成して触媒とした。(HZ, HM, HY, HNMT, HNMS, HNMO)

(2) 日本化学工業(株)製合成モルデナイト (M) を NH_4^+ 交換後(NH_4M)、次に述べる方法で粒径の異なる 2 種の粉末に

分け、打錠成型、焼成して触媒とした。

① NH_4M を水に分散させ (高さ 10 cm), 3 分間で沈降した粗粒子部分を回収して触媒とした。(HMC)

② NH_4M をボールミルで 24 時間粉碎した後、①と同様水に分散させ、10 分後水層に懸濁している微粒子部分を回収し触媒とした。(HMF)

(3) 天栄産および白石産天然モルデナイトについては、塩化アンモニウム使用量を調節して、アルカリ交換率の低い触媒を調製した。(HNMT 1……80%, HNMT 2……60%, HNMS 1……80%, HNMS 2……50%)

(4) 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)を打錠成型、焼成したものを用いた。(Si-Al)

2.2 原 料

メタキシレン (mX) 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 13 X で処理して反応に供した。純度は 98.9% であった。

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, 水素対メタキシレンモル比 8 と一定にし、反応温度・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 W/F (g・hr/mol) を用いた。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。

2.4 分析法

ガスクロマトグラフィーによる分析条件は前報¹⁾と同じである。

2.5 計算法

本実験では分解などの副反応が小さかったので、反応後の液回収率を 100% とみなし、反応生成液の組成から転化率、生成率を求めた。また不均化生成物であるトルエン (T) とトリメチルベンゼン (TMB) の生成量はモル比でほぼ 1 となるので、不均化反応物の生成量は分析精度の高いトルエン量を 2 倍して求めた。

昭和 55 年 7 月 10 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)

3. 結 果

3.1 合成ゼオライト触媒の活性と選択性

HZ, HY, Si-Al 触媒の異性化および不均化活性をメタキシレンを用いて測定した。反応条件は反応温度 300~360°C の範囲でメタキシレンの転化率が 5~30% となる様、各触媒の活性に応じて W/F を変化させた。各触媒ごとの反応結果を **Tables 1~3** に示した。

Tables 1~3 の結果は異性化反応については Eq. (1) で示される一次式、不均化反応については Eq. (2) で示される二次式で良く整理できる。

$$\ln \frac{mX_o - mX_e}{mX - mX_e} = k_i (W/F) \tag{1}$$

$$\frac{1}{X} - 1 = k_d (W/F) \tag{2}$$

k_i : $(W/F)^{-1}$, k_d : $\text{mol}^{-1} \cdot (W/F)^{-1}$
 mX_o : 原料中の mX 含有率 (98.9%)
 mX : 反応後のキシレン中の mX 濃度
 mX_e : mX の熱力学的平衡濃度
 T : 反応液中のトルエン濃度
 $X = 100 - 2 \times T$

Table 1 Activity of HZ Catalyst

W/F (g·hr/mol)	Temp. (°C)	composition (mol%)						
		B	T	pX	mX	oX	TMB	TEMB
5.0	300	0.0	0.4	6.0	87.7	5.4	0.4	0.0
	320	0.0	1.4	10.2	78.1	9.0	1.2	0.0
	340	0.1	3.5	13.6	67.2	12.3	3.2	0.1
	360	0.3	6.6	15.4	57.1	14.1	6.1	0.4
10.0	300	0.0	1.2	11.6	76.0	10.1	1.1	0.0
	320	0.1	3.3	16.7	61.9	14.9	3.0	0.1
	340	0.3	7.3	17.3	52.1	15.7	7.0	0.3
	360	0.8	11.8	16.3	43.6	15.0	11.8	0.7

Table 2 Activity of HY Catalyst

W/F (g·hr/mol)	Temp. (°C)	composition (mol%)				
		T	pX	mX	oX	TMB
5.6	300	1.2	2.3	92.6	2.7	1.2
	320	2.6	4.4	85.8	4.8	2.4
	340	3.9	7.8	76.5	8.0	3.8
10.0	300	2.1	3.9	87.6	4.4	2.0
	320	3.9	6.9	78.0	7.4	3.8
	340	7.0	11.2	63.6	11.4	6.8

Table 3 Activity of Si-Al Catalyst

W/F (g·hr/mol)	Temp. (°C)	composition (mol%)				
		T	pX	mX	oX	TMB
20.0	300	0.3	1.3	97.0	1.2	0.2
	320	0.3	2.0	95.7	1.7	0.3
	340	0.5	3.5	92.9	2.7	0.4
	360	0.7	5.9	88.2	4.4	0.8
40.0	300	0.4	2.1	95.4	1.8	0.3
	320	0.5	3.4	93.0	2.6	0.5
	340	0.8	6.0	88.0	4.4	0.8
	360	1.2	9.8	80.5	7.2	1.2

Eqs. (1),(2) を用いて各触媒の反応温度ごとの速度定数 k_i , k_d を求めアレニウス・プロットを行った結果を **Fig. 1** に示した。

また、各触媒の異性化と不均化の選択性を簡単に比較できる様に、300°C と 320°C の反応結果について異性化量 $(pX + oX)/X$ と不均化量 $(T + TMB)$ の関係を求め、結果を **Fig. 2** に示した。**Fig. 2** から HY 触媒は前報¹⁾で観察された様に不均化活性が高く、異性化反応に適した素材でないことが示される。一方、HZ 触媒の選択性は、**Fig. 1** から推定される活性比較からは Si-Al 触媒と同程度と思われるが、実際には最も選択性が優れており、更に転化率の高い所でも選択性の低下の少ない触媒であることが示される。

3.2 モルデナイト系触媒の改良

前報¹⁾で考察した様にアルキル芳香族炭化水素の不均化反応は異性化反応に比べ、より多数の酸点の組合せを必要とするなら、モルデナイトの結晶の成長度、あるいはアルカリ交換率を下げた時、異性化活性が低下する以上に不均化活性が抑制され、異性化触媒としての選択性が改善できると考えられる。このような観点から以下に示す触媒を調製し、その活性と選択性を調べた。

- (1) 粒子径の異なるモルデナイト……HMC, HMF
- (2) 天然モルデナイト……HNMT, HNMS, HNMO
- (3) アルカリ交換率の異なる天然モルデナイト……HNMT 1, HNMT 2, HNMS 1, HNMS 2

Fig. 1 Arrhenius Plot of HZ, HY and Si-Al Catalysts

Fig. 2 Selectivity of HZ, HY and Si-Al Catalysts

以上の触媒の反応結果を **Table 4** にまとめて示した。この結果を基に、異性化と不均化の反応速度のアレニウス・プロットを **Figs. 3, 4** に、異性化量と不均化量の対応関係を **Figs. 6, 7** に示した。なお、HNMS 1, HNMS 2 触媒についてはアレニウス・プロットのみを **Fig. 5** に示した。

Fig. 6 に示される様に触媒ベースを微細な粒子、あるいは天然モルデナイトに代えると選択率を向上できることが分った。この様に選択率の面で好ましい素材である天然モルデナイトのアルカリ交換率を低下させると、更に選択性を改善できることも **Fig. 7** において示された。

Table 4 Activity of Synthetic and Natural Mordenite Catalysts (mol %)

Cat.		HMC	HMF	HNMT	HNMS	HNMO	HNMT1	HNMT2
W/F (g·hr/mol)		5.0	10.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
300° C	T	0.6	0.6	0.3	—	0.2	—	—
	<i>p</i> X	6.3	8.9	9.5	—	6.3	—	—
	<i>m</i> X	86.9	82.6	82.8	—	88.1	—	—
	<i>o</i> X	5.6	7.5	7.2	—	4.6	—	—
	TMB	0.5	0.4	0.2	—	0.1	—	—
320° C	T	1.7	1.6	0.8	1.0	0.6	0.3	0.2
	<i>p</i> X	10.1	13.3	14.8	15.8	11.1	10.6	5.3
	<i>m</i> X	77.9	72.2	71.7	69.2	79.0	79.6	89.6
	<i>o</i> X	8.8	11.5	12.0	13.1	8.9	9.2	4.8
	TMB	1.5	1.4	0.7	0.9	0.4	0.2	0.1
340° C	T	3.8	3.7	2.1	2.6	—	0.6	0.2
	<i>p</i> X	13.2	15.8	18.9	19.2	—	16.2	9.6
	<i>m</i> X	67.7	63.2	60.6	59.0	—	68.3	81.3
	<i>o</i> X	11.7	14.0	16.4	16.8	—	14.3	8.7
	TMB	3.5	3.3	1.9	2.4	—	0.5	0.2
360° C	T	6.9	—	—	6.1	—	1.3	0.4
	<i>p</i> X	15.0	—	—	20.0	—	20.0	14.8
	<i>m</i> X	58.0	—	—	50.0	—	59.3	71.0
	<i>o</i> X	13.5	—	—	18.1	—	18.2	13.5
	TMB	6.5	—	—	5.9	—	1.2	0.3

Fig. 3 Arrhenius Plot of Synthetic and Natural Mordenite Catalysts

Fig. 4 Effect of the Degree of Alkali Exchange in HNMT Catalysts

Fig. 5 Effect of the Degree of Alkali Exchange in HNMS Catalysts

Fig. 6 Selectivity of Synthetic and Natural Mordenite Catalysts

Fig. 7 Selectivity of HNMT Catalysts

4. 考 察

4.1 合成ゼオライトの活性と選択性

Fig. 1 のアレニウス・プロットから HZ, HY, Si-Al 触媒の異性化と不均化反応におけるひん度因子と見かけの活性化エネルギーを求めた結果を Table 5 に示した。Fig. 2 に示される選択性からは HY 触媒の不均化活性が他の触媒より高く、HZ 触媒と Si-Al 触媒とが比較的類似した挙動を示していると思われる。しかしながら、Table 5 の活性化エネルギーの値をみると、その絶対値、あるいは異性化反応の活性化エネルギーが不均化反応のそれより高くなっている点において、HY 触媒と Si-Al 触媒に共通点がみられ、反応の内容からは HZ 触媒が特異的な触媒系であることが示される。すなわち Si-Al 触媒は複数の酸点の組合せがとれる確率が低いいため不均化活性が低くなり、選択性では HZ 触媒に近い挙動を示しているが、活性点の特性は HY 触媒に類似していると考えられる。HZ 触媒は酸強度が Si-Al, HY 触媒より強いため異性化活性が高く、かつ異性化反応の活性化エネルギーが低くなっていると思われる。

モルデナイトの細孔は直径が 8Å 程度のトンネル状空洞であり芳香族分子は一列に並ぶ一次元的な接近しかとり得ない。これに対し空洞に広がりを持つ HY, Si-Al 触媒では三次元的に、芳香族分子が重なり合う形での接近が可能である。従って不均化反応の中間体の結合距離が、Ce 交換率の低い X 型ゼオライトによるオルソキシレンの異性化反応で観察された様に²⁾、HZ 触媒では HY, Si-Al 触媒より長くなるので、HZ 触媒の不均化の活性化エネルギーが他の 2 種の触媒より高い値を示したと考えられる。この様な芳香族分子の接近の自由度のちがいが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で HZ 触媒と HY 触媒の特性の差として観察されている¹⁾。また、原料のキシレン中にシクロヘキサン等の希釈剤を添加して反応を行わせると、モルデナイト系触媒ではキシレン分子間に希釈剤が介入して不均化反応を妨げ選択率を上げる効果が大い期待されるが、空洞の大きな他の触媒系ではこの様な効果は小さいと思われる。

4.2 モルデナイトの結晶性について

合成モルデナイトをボールミルで磨砕したり、あるいは天然モルデナイトを用いるとキシレン異性化触媒としての選択性が改善できる。この内容を理解する目的で、これらの触媒について Fig. 3 より異性化と不均化反応のひん度因子と見かけの活性化エネルギーを求め、またそれぞれのモルデナイト含有率が粉末 X 線回折分析により求めた。

ひん度因子と見かけの活性化エネルギーを Table 6 に示した。異性化反応で天然モルデナイト系触媒の活性化エネルギー

Table 5 Frequency Factor and Activation Energy of HZ, HY and Si-Al Catalysts

Cat.	Isomerization		Disproportionation	
	Ai	Ei(kcal/mol)	Ad	Ed(kcal/mol)
H Z	1.18×10^6	19.2	3.10×10^{10}	34.3
H Y	7.08×10^7	25.2	4.79×10^5	21.1
Si-Al	8.32×10^5	22.9	1.38×10^3	18.3

が合成モルデナイトよりやや高い値を示しているが、これらの素材間で活性に大きな差がある割には、両反応の活性化エネルギーの差は小さい。それぞれ、異性化反応の活性化エネルギーは約 20 kcal/mol、不均化反応の活性化エネルギーは約 35 kcal/mol とみなすことができる。

次に、これらの素材のモルデナイト含有率とキシレンの異性化と不均化の活性について、HZ 触媒を規準とした時の相対値を以下に示す。

	HZ	HMC	HMF	HNMS	HNMT	HNMO
モルデナイト含有率	1.0	0.85	0.74	0.59	0.58	0.36
異性化活性(340°C)	1.0	0.98	0.61	0.47	0.41	0.32
不均化活性(340°C)	1.0	1.04	0.50	0.19	0.14	0.10

また、これらのモルデナイト系触媒の 340°C における異性化と不均化の反応速度定数の対応関係を Fig. 8 に示した。十分にアルカリ交換を行ったモルデナイト系触媒においては、モルデナイト含有率を低下させると、異性化活性はモルデナイト含有率にほぼ比例して低下し、不均化活性は異性化活性の 2 乗で低下するという興味ある関係が成立することが示された。

以上の検討から次の様なことが考察される。

(1) アルカリ交換を十分に行ったモルデナイト系触媒では見かけの活性化エネルギーの差が小さく、またモルデナイト含有率と異性化活性が比較的良好な対応関係を示しており、反応のメカニズム、あるいは律速過程は合成～天然モルデナイトを通じて変わっておらず、基本的活性はまずモルデナイト含有率に

よって決まると考えられる。

(2) 合成モルデナイトの磨砕品、および異なる条件下で結晶化されたことに相当する天然品についてはモルデナイト含有率とその結晶の成長度（主空洞の長さ）は密接な関係があると考えられる。空洞が短くなれば、内部の酸点の絶対数が減少するので、異性化と不均化の反応を進めるのに必要な酸点の組合せがとれる確率がより多数の酸点から成る不均化に不利に働き、Fig. 8 に示される様な関係が成立したと考えられる。

従って、天然モルデナイトの使用により選択率が向上することは large port mordenite と small port mordenite のちがい^{3),4)}、あるいは酸強度分布のちがい^{5),6)}により説明されるのではなく、単に空洞当たりの酸点の数の変化がそれぞれの反応のメカニズムに応じて転化率に差を生じせしめた結果であると考えられる。

4.3 アルカリ交換率について

アルカリ交換率を低下させた触媒についての ひん度因子と見かけの 活性化 エネルギー を Figs. 4, 5 より 求めた 結果を Table 7 に示した。

まず異性化反応に注目すると、見かけの活性化エネルギーが天栄系と白石系で異なっているが、アルカリ交換率を低下させてもその値はほとんど変わらないという共通点がみられる。すなわち、異性化反応における転化率の低下は主にひん度因子の項に由来していることが示される。このことはキシレンと B 酸点の結合で生じるカルボニウムイオンの生成量はアルカリ交換率の低下による酸量、酸強度の低下に対応しているが、いったんカルボニウムイオンが生成すればその反応性は一定していることを表していると思われる。

一方、不均化反応ではひん度因子、見かけの活性化エネルギー共に大きく低下しており、不均化反応の中間体の生成過程およびその数が変化していることが示される。天栄系触媒のアルカリ交換率は HNMT～HNMT 2 間で約 4 割減少しただけであるが、異性化のひん度因子は約 1/10、不均化のひん度因子は 1/10⁶ と大きく低下している。この傾向は白石系触媒でも同様である。アルカリ交換率を下げると残存アルカリの影響で本反応に必要な酸点の数が大きく減少し^{7),8)}更にこの時の酸点の減少は酸点の配列を乱す形で起こっていると思われ、既に述べたメカニズム¹⁾により活性化分子の生成も減少するので、これらの相乗作用により不均化活性が大きく低下すると考えられる。

不均化反応ではアルカリ交換率が下がると見かけの活性化エネルギーも低下し、物質移動の活性化エネルギーに近づく現象がみられる。これは、モルデナイトにおいてみられる特異的な現象と思えるが、一つの可能性として酸点の間隔が長くなると

Table 6 Frequency Factor and Activation Energy of Synthetic and Natural Mordenite Catalysts

Cat.	Isomerization		Disproportionation	
	Ai	Ei(kcal/mol)	Ad	Ed(kcal/mol)
HMC	6.03×10^5	18.3	2.29×10^{11}	32.5
HMF	4.15×10^5	18.3	1.42×10^{10}	34.3
HNMT	2.30×10^7	22.4	5.11×10^9	33.4
HNMS	5.63×10^5	19.2	6.46×10^{10}	37.5
HNMO	1.66×10^8	23.8	3.88×10^8	32.0

Fig. 8 Relation between the Rate of Isomerization Reaction and the Rate of Disproportionation Reaction

Table 7 Frequency Factor and Activation Energy of Modified Natural Mordenite Catalysts

Cat.	Isomerization		Disproportionation	
	Ai	Ei(kcal/mol)	Ad	Ed(kcal/mol)
HNMT	2.30×10^7	22.4	5.11×10^9	33.4
HNMT1	1.05×10^7	23.3	1.89×10^6	26.5
HNMT2	1.74×10^6	22.0	1.15×10^3	18.3
HNMS	5.63×10^5	19.2	6.46×10^{10}	37.5
HNMS1	2.00×10^5	18.3	8.71×10^7	30.7
HNMS2	1.78×10^5	19.2	8.51×10^0	12.8

芳香族のカルボニウムイオンが活性化された芳香族の近くへ移動する所が律速過程となることが考えられる。現時点ではその詳細は明かでないが、これらの結果は酸点の減少の内容が、モルデナイトの結晶性に基づくものと、アルカリ交換率によるものとは異なっていることを示している。この様に、アルカリ交換率の低いモルデナイトでは不均化の活性化エネルギーが異性化のそれより低くなるので、反応をより高温側で行えば更に選択率を向上することができる。

以上の考え方は、前報¹⁾で考察した①異性化反応にはカルボニウムイオンを生成しうる強度の酸点を最低1個必要とするが、不均化反応では活性化分子の生成に更に2～3個の酸点が必要とする、②芳香族分子の動き、あるいは接近しやすさが細孔構造によって影響を受け、触媒活性が変化する、という二つの基本的概念から成り立っており、モルデナイト、フォージャサイト、シリカ-アルミナの特性のちがいが導かれた考え方が、今回のキシレン異性化触媒の検討でも有効であることを示している。従来、このような選択は酸強度のちがいが、すなわち異性化反応には弱い酸、不均化反応には強い酸が活性点となる考え方で説明されることが多いが、酸強度面ではシリカ-アルミナ触媒より弱いと考えられるHY触媒の不均化活性が約30倍も高いこと、あるいはモルデナイトにおける選択性の大幅な変化を説明するには酸点の組合せが活性点になるという考え方を加えた方がより理解しやすいと思われる。しかしながら、本考察についても活性化に必要な酸点数が定量化されておらず、また反応中間体がどのような形で触媒表面上を移動をするのかは不明であり、更に検討を要すると考えられる。

5. 結 言

(1) 合成モルデナイト、Y型ゼオライトの活性はシリカ-アルミナを規準として次の様に表される。

	合成モルデナイト	Y型ゼオライト
異性化活性	約 30 倍	約 15 倍
不均化活性	約 30 倍	約 30 倍

(2) モルデナイトは酸強度が強く、キシレンの異性化反応に対し高い活性を示すが、そのトンネル状細孔により不均化反応が抑制されているので、活性、選択性の面で最適の素材と考えられる。

(3) ボールミルで粉碎したモルデナイト、または天然モルデナイト等、結晶性の異なるモルデナイト系触媒では不均化速度 $\propto$ (異性化速度)² なる関係がみられ、結晶性を下げると選択性を改善できる。

(4) モルデナイトのアルカリ交換率を下げると酸強度が弱まり、酸点の配列が乱れるため、不均化活性が大きく低下すると共に、不均化反応の見かけの活性化エネルギーも低下する。従って、このような触媒をより高温側で使用すれば更に選択性を向上させることができる。

(5) これらの異性化と不均化の選択性は、不均化反応に必要な酸点の数は異性化反応より多いという考え方で良く説明される。

References

- 1) Inoue, T., Sato, M., *J. Japan Petrol. Inst.*, **24**, (2), 136 (1981).
- 2) Matsumoto, H., Morita, Y., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **11**, 40 (1969).
- 3) Keough, A. H., Sand, L. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3536 (1961).
- 4) Frilete, V. J., Rubin, M. K., *J. Catal.*, **4**, 310 (1965).
- 5) Ward, J. W., *J. Catal.*, **26**, 470 (1972).
- 6) Jacobs, P. A., Leeman, H. E., Uytterhoeven, J. B., *J. Catal.*, **33**, 31 (1974).
- 7) Otouma, H., Arai, Y., Ukihashi, U., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 2449 (1969).
- 8) Lefrancois, M., Molbois, G., *J. Catal.*, **20**, 350 (1971).

Summary**Conversion of Aromatic Hydrocarbons with Zeolite Catalysts (Part 2)
Improvement of Mordenite Catalysts for Xylene Isomerization**

Takehisa INOUE* and Masaki SATO*

Using a fixed bed flow apparatus, studies were made to improve the activity of the zeolite catalysts for xylene isomerization. The results obtained indicated that mordenite was the most suitable material in terms of catalytic activity (**Fig. 1**), and selectivity (**Fig. 2**) among the Y type zeolite, mordenite and amorphous silica-alumina catalysts investigated.

Based on these results, mordenite was modified to increase the selectivity for isomerization reaction. The results of the findings can be summarized as follows; (1) Catalysts prepared with poor crystalline mordenite showed that the decreasing rate of disproportionation reaction on these catalysts was proportional to the square

of the decreasing rate of isomerization reaction. (**Fig. 8**) (2) By decreasing the degree of alkali exchange of mordenite, the frequency factor and the apparent activation energy of disproportionation reaction dropped markedly. (**Table 7**) And when this catalyst is operated at higher temperature, the selectivity for isomerization reaction will be improved further, since the activation energy of isomerization reaction is lower than that of disproportionation reaction.

Consequently, a catalyst which is prepared using poor crystalline mordenite, such as natural mordenite, and whose degree of alkali exchange is low has a high selectivity. (**Fig. 7**)

The results indicate that disproportionation reactions require more acid sites than isomerization reactions on these catalysts.

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

Keywords

Mordenite, Xylene, Isomerization, Disproportionation