[Research Note]

Transalkylation of Trimethylbenzene with Benzene over Zeolite Catalysts

Teruoki TAGO^{†1)*}, Jyun TOSHIHIRO^{†1)}, Masahiro KISHIDA^{†1)}, Hideo NAGATA^{†2)}, Katsuhiko WAKABAYASHI^{†1)}, Shigeki NAGAMATSU^{†3)}, and Makoto INOMATA^{†3)}^{†1)} Chemical Engineering Gr., Dept. of Materials Process Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, JAPAN^{†2)} Chemical and Biological Engineering, Sasebo National College of Technology, Okishin-machi, Sasebo, Nagasaki 857-1193, JAPAN^{†3)} JGC Corp., Shin-Ohtemachi Bldg. 6F, 2-2-1 Ohtemachi, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004, JAPAN

(Received July 10, 2001)

The transalkylation of trimethylbenzene with benzene was investigated over Ferrierite, ZSM-5, Mordenite, β -type and Y-type zeolite catalysts, and the transalkylation activities were compared. Liquid phase transalkylation was performed with a batch reactor under the conditions of 250°C, 3.0 MPa, and molar benzene/trimethylbenzene ratio of 1.

The transalkylation proceeded over Mordenite, β -type and Y-type zeolites, and Y-type zeolite exhibited the highest catalytic activity of the three catalysts. USY-type zeolite, a dealuminated Y-type zeolite, had a higher activity than Y-type zeolite. This result may be due to the formation of mesopores through dealumination.

The effect of the acidity of the zeolites on the transalkylation was investigated using ion (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})-exchanged Y-type zeolite. The catalytic activity for the transalkylation decreased with lower acidity of the zeolite.

Keywords

Zeolite catalyst, Transalkylation, Benzene, Trimethylbenzene

1. 緒 言

ベンゼンは 100 以上のオクタン価を有するため、高オクタン価ガソリン中に多く含まれている。しかし、最近は環境・健康保全対策の一環としてベンゼンに対する規制が強化されており、特にガソリン中のベンゼンの低減化が重要な課題となっている。一般に、ガソリン中のベンゼンの低減化は、改質ガソリンが主な対象となる^{1),2)}。改質ガソリン中のベンゼンを低減させる方法としては大きく分けて、(1) 改質ガソリン製造過程におけるベンゼンの生成を減少させる方法、および(2) 製造された改質ガソリン中のベンゼンを抽出する、あるいは他の物質に変換する方法があげられる。(1) の場合は、蒸留によって原料中のベンゼン前駆体(シクロヘキサン等の C6 留分)を除去する方法である。(2) の場合は分留によって改質ガソリン中のベンゼン留分を分離し、さらに溶剤抽出により石油化学原料としてベンゼンを分離する方法である。現在、我が国では(2)の抽出法が主流になると考えられるが²⁾、ベンゼンの用途が限られているため、ベンゼンの新たな用途を開拓する必要がある。さらに、これらの方法では、ベンゼンの低減に伴い、ガソリンのオクタン価が低下してしまうことが問題となっている。これらの問題点を解決する方法として、改質ガソリンから抽出した

ベンゼンをトリメチルベンゼンとのトランスアルキル化反応によってトルエンとキシレンを生成させ、これらアルキルベンゼンをガソリンに再混合する方法が提案されている^{3),4)}。改質ガソリン中にはほぼ等量のベンゼンとトリメチルベンゼンが含まれている。したがって、この方法であれば、改質ガソリンのオクタン価を下げることなくベンゼン濃度を削減することが可能であり、さらにトリメリット酸の原料以外に用途がないトリメチルベンゼンの有効利用になると考えられる。

芳香族のトランスアルキル化反応は酸性触媒下で進行することが知られており、酸性触媒としてはハロゲン化アルミニウム⁵⁾、シリカ-アルミナ^{6),7)}等の酸性酸化物、さらにゼオライト^{8)~10)}がある。これらの触媒では、ゼオライトはハロゲン化アルミニウムと異なり塩素などの腐食性物質を含まず、さらにシリカ-アルミナと比較して強い固体酸性を有し、比較的低温でトランスアルキル化反応が進行するため^{9)~12)}、トランスアルキル化反応に有効である。これまでにゼオライト触媒を用いた気相中でのトリメチルベンゼンとベンゼンのトランスアルキル化反応に関する報告があるが^{3),4)}、液相中でのトランスアルキル化反応に関する報告は見あたらない。そこで、本研究ではトリメチルベンゼンとベンゼンの液相トランスアルキル化反応に対するゼオライト触媒の可能性を検討した結果を報告する。

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: ttago@apex.chem-eng.kyushu-u.ac.jp

Table 1 Transalkylation of Trimethylbenzene with Benzene over Several Types of Zeolites

Catalyst	Molar ratio in the liquid phase after reaction [mol%]							Composition of tri-MB [mol%]		
	Be	tri-MB	To	Xy	tet-MB	PMB	DPM	1,3,5-	1,2,4-	1,2,3-
—	48.2	51.8	—	—	—	—	—	0.0	100.0	0.0
Ferrierite	48.8	51.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0
ZSM-5	49.0	51.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.9	0.1
Mordenite	46.9	52.7	0.2	0.2	0.0	0.0	tr.	14.9	75.7	9.4
β -type zeolite	47.9	49.8	0.6	1.1	0.4	0.0	1.1	28.5	63.7	7.8
Y-type zeolite	34.1	31.0	8.2	19.7	6.0	0.1	1.0	29.3	63.5	7.8

Reaction time: 6 h.

tr.: trace.

Be: Benzene, tri-MB: Trimethylbenzene, To: Toluene, Xy: Xylene, tet-MB: Tetramethylbenzene, PMB: Pentamethylbenzene, DPM: Diphenylmethane.

2. 実 験

触媒として用いた各種ゼオライトは Ferrierite, ZSM-5, Mordenite, β 型ゼオライト, Y 型ゼオライトである。これらのゼオライトはナトリウム型であるが、プロトンあるいは多価陽イオンでイオン交換することによって固体酸性を有する。そこで、これらのナトリウム型ゼオライトを硝酸アンモニウム水溶液中（1 N, 80℃, 1 時間）でアンモニウム型へとイオン交換し、さらに 540℃ で 3.5 時間焼成し、プロトン型ゼオライトとした。Y 型ゼオライトに関しては、さらに 2 価金属カチオン (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , 1 N 硝酸塩水溶液を使用) によるイオン交換を行った。イオン交換量は、高周波プラズマ質量分析装置 (Nippon Jarrell-Ash, ICAP-575II) を用い、硝酸塩水溶液中の残留金属カチオン濃度から算出した。Y 型ゼオライトおよび金属イオン交換 Y 型ゼオライトの酸量・酸強度分布はアンモニア昇温脱離 (TPD) 法によって測定した ((株) 島津製作所, DTG-60)。100℃ でゼオライトにアンモニアを吸着させた後、100℃ で物理吸着したアンモニアを脱離させた。そして 10℃・min⁻¹ で 100 から 500℃ まで昇温させ、昇温中の試料の重量変化からアンモニアの脱離量を求めた。

反応には小型オートクレーブ反応装置を用いた。オートクレーブ内にベンゼン (関東化学(株), 純度 99.0% 以上) と 1,2,4-トリメチルベンゼン (関東化学(株), 純度 99.0% 以上) を、モル比が約 1:1 で液量が 200 cm³ となるように仕込み、前処理 (500℃, 2 時間の空気焼成) を施したゼオライト (4.0 g) をこのオートクレーブに投入した。オートクレーブ内の気相を窒素ガスで置換した後、原料成分の揮発を抑制するために窒素で加圧して反応器を反応温度まで加熱した。所定の反応温度、圧力に達した後、ゼオライトを含んだ溶液のかくはんを開始し、かくはん開始時を反応開始時とした。反応条件は、特に断わらない限り、反応温度 250℃, 気相圧力 (窒素圧力) 3.0 MPa, かくはん速度 500 rpm とした。所定の時間ごとにオートクレーブ内の溶液をサンプリングし、溶液組成をガスクロマトグラフ ((株) 島津製作所, GC-14B) によって分析した。表面積と細孔径分布の測定は、窒素吸着法 ((株) 島津製作所, ASAP2010) によって行った。

3. 結果と考察

3.1. 各種ゼオライト触媒によるベンゼンとトリメチルベンゼンのトランスアルキル化

まず、各種ゼオライト触媒を用いて、ベンゼンとトリメチルベンゼンのトランスアルキル化反応を行い、本反応に有効なゼオライト触媒の選別を行った。使用したゼオライトと反応後のオートクレーブ内の溶液組成を Table 1 に示す。なお Table 1 において、無触媒のベンゼンとトリメチルベンゼンのモル比が 1:1 でないのは、反応温度におけるベンゼンの揮発量がトリメチルベンゼンより多いためである。ベンゼンとトリメチルベンゼンのトランスアルキル化反応生成物はトルエンとキシレンであるが、Table 1 から分かるようにテトラエチルベンゼン、ペンタメチルベンゼン、ジフェニルメタン等も生成しているため、実に多くの反応が起こる。また、原料のベンゼン、トリメチルベンゼンが生成する反応も生じている。したがって、本報告では、トルエンとキシレンの溶液中におけるモル分率の値で触媒活性を評価することにした。

Table 1 から、Mordenite, β 型ゼオライトと Y 型ゼオライトの場合に、トルエンとキシレンの生成が認められ、その他のゼオライトでは認められなかった。特に、Y 型ゼオライトが高活性であることが分かった。反応が進行していない Ferrierite や ZSM-5 型ゼオライトの結晶細孔径は、原料であるベンゼンとトリメチルベンゼンの分子径より小さい (ベンゼン; 0.7 nm, 1,2,4-トリメチルベンゼン; 0.76 nm, Ferrierite; 0.54×0.42 nm, ZSM-5; 0.56×0.53 nm, Mordenite; 0.65×0.7 nm, β 型ゼオライト; 0.76×0.64 nm, Y 型ゼオライト; 0.74×0.65 nm)。したがって、ゼオライト触媒を用いるベンゼンとトリメチルベンゼンのトランスアルキル化反応では、ゼオライトの結晶細孔径の影響が大きいと考えられる。なお、トランスアルキル化活性の高い β 型, Y 型ゼオライトでは、原料の 1,2,4-トリメチルベンゼンの異性化反応が進行し、異性体組成が熱力学的平衡組成に達していることが分かった。

3.2. 脱アルミニウム処理がトランスアルキル化反応に及ぼす影響

ゼオライトでは、骨格構造からの脱アルミニウムによってメソ孔が新たに生成することが一般に知られている。そこで、Y

Fig. 1 Pore Size Distributions of Y-type and USY-type Zeolite

Fig. 2 Change in Molar Ratio in the Liquid Phase with Time during Transalkylation over Y-type Zeolite

型ゼオライト (Si/Al=5) と Y 型ゼオライトに脱アルミニウム処理を施した USY 型ゼオライト (Si/Al=8) を用いて反応実験を行い、トランスアルキル化活性を比較検討した。

Y 型ゼオライトと USY 型ゼオライトの細孔径分布を Fig. 1 に示す。Y 型ゼオライトに比べ、USY 型ゼオライトは径が 3~20 nm のメソ孔が非常に多く形成されていることが分かる。そのため、表面積は 499 から 611 m²/g へと増加した。これら 2 種類のゼオライトを用いて反応実験を行った。溶液組成の経時変化を Figs. 2 および 3 に示す。Y 型ゼオライトに比べ、USY 型ゼオライトの場合、トルエンとキシレンの生成量が多いことから、トランスアルキル化反応活性は USY 型ゼオライトの方が高いことが明らかとなった。これは、脱アルミニウム処理により新たなメソ孔が生成した結果、結晶細孔内への原料分子の拡散が促進されたためと考えられる。なお、Y 型ゼオライトでは約 15 時間で、USY 型ゼオライトでは約 30 時間で溶液組成は一定となり、反応が停止した。反応後の Y 型ゼオライトには 8.4 wt%, USY 型ゼオライトには 13.5 wt% の炭素析出が確認された。したがって、反応停止はゼオライト上への炭素析出

Fig. 3 Change in Molar Ratio in the Liquid Phase with Time during Transalkylation over USY-type Zeolite

Table 2 Transalkylation over Ion-exchanged Y-type Zeolite

Catalyst	Acidity [mol/g-dry cat]	Molar ratio in liquid phase after reaction [mol%]			
		Be	tri-MB	To	Xy
Y	2.58	34.1	31.0	8.2	19.7
Mg-Y	1.87	33.2	34.7	5.7	16.5
Ca-Y	1.87	37.3	36.6	4.3	13.6
Sr-Y	1.95	35.9	39.6	3.5	12.2
Ba-Y	1.81	41.8	53.6	0.4	2.2

Reaction time: 6 h.

が原因であると考えられる。

3.3. アルカリ土類金属イオン交換 Y 型ゼオライトによるトランスアルキル化

Y 型ゼオライトのプロトンに 2 価金属カチオン (Mg²⁺; イオン半径 0.86 Å, Ca²⁺; 1.14 Å, Sr²⁺; 1.30 Å, Ba²⁺; イオン半径 1.49 Å) でイオン交換することによってゼオライトの酸量を変化させ、トランスアルキル化反応に及ぼす影響を検討した。Mg, Ca, Sr, Ba のイオン交換量はそれぞれ 2.53×10^{-4} , 3.9×10^{-4} , 3.1×10^{-4} , 2.7×10^{-4} mol/g であった。

反応後の溶液組成および酸量を Table 2 に示す。酸量は、SrY 型ゼオライトの結果を除くと、Y (プロトン型), MgY, CaY, BaY 型ゼオライトの順であった。なお、酸強度分布には明確な差異は観察されなかった。酸量が減少するに従ってトルエンとキシレンの生成量が減少した。したがって、酸量とトランスアルキル化活性の間には密接な関係があるものと考えられる。また、BaY 型ゼオライトの場合、トルエンとキシレンの生成量が著しく少なく、トランスアルキル化反応がほとんど進行していないことが明らかとなった。これは、イオン半径が大きい Ba イオンによって結晶細孔が狭められ、原料であるトリメチルベンゼンの細孔内への拡散が阻害されたためと考えられる。

4. 結 言

各種ゼオライトを用いてトリメチルベンゼンとベンゼンのトランスアルキル化反応を行い、以下のことが分かった。

- (1) 検討したゼオライトの中では、細孔径の大きい Y 型ゼオライトが高活性であった。
- (2) Y 型ゼオライトに脱アルミニウム処理を施して (USY 型ゼオライト) メソ孔を増加させることにより、トランスアルキル化反応活性を向上させることができた。
- (3) アルカリ土類金属交換ゼオライトでは、酸量と活性の間に密接な関係が認められ、酸量が減少するに従い反応活性が減少した。

References

- 1) Ogawa, Y., *Haikan Gijyutsu*, **2**, 1 (1998).
- 2) Araki, N., *Haikan Gijyutsu*, **2**, 7 (1998).
- 3) Ushio, M., Ishikawa, K., Yasui, E., Haga, F., Enomoto, T., Waku, T., Okazaki, H., Abstract of Papers, Third Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, Tokyo, Japan, 1998, Abstract P-13.
- 4) Ushio, M., Yasui, E., Haga, F., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP09-38505 (1997).
- 5) Wichterlova, B., Cejka, J., Zilkova, N., *Microporous Materials*, **6**, (5-6), 405 (1996).
- 6) Perego, C., Amarilli, S., Carati, A., Flego, C., Pazzuconi, G., Rizzo, C., Bellussi, G., *Microporous and Mesoporous Materials*, **27**, (2-3), 345 (1999).
- 7) Guisnet, M., Gnep, N. S., Morin, S., Patarin, J., Loggia, F., Solinas, V., *Mesoporous Molecular Sieves*, **117**, 591 (1998).
- 8) Venuto, P. B., Hamilton, L. A., Landis, P. S., Wise, J. J., *J. Catal.*, **5**, 81 (1966).
- 9) Yashima, T., Maeshima, T., Hara, N., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **15**, (6), 483 (1972).
- 10) Yashima, T., Matsuoka, Y., Maeshima, T., Hara, N., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **15**, (6), 487 (1972).
- 11) Tsai, T. C., Liu, S. B., Wang, I. K., *Appl. Catal. A-General*, **181**, (2), 355 (1999).
- 12) Cejka, J., Krejci, A., Hanika, J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **125**, 351 (1999).

要 旨

ゼオライト触媒によるベンゼンとトリメチルベンゼンのトランスアルキル化

多湖輝興^{†1)}, 利弘 淳^{†1)}, 岸田昌浩^{†1)}, 長田秀雄^{†2)},
若林勝彦^{†1)}, 永松茂樹^{†3)}, 猪俣 誠^{†3)}

^{†1)} 九州大学大学院工学研究院化学工学部門, 812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

^{†2)} 佐世保工業高等専門学校物質工学科, 857-1193 長崎県佐世保市沖新町 1-1

^{†3)} 日揮(株), 100-0004 東京都千代田区大手町 2-2-1 新大手町ビル 6F

ベンゼンとトリメチルベンゼンのトランスアルキル化を各種ゼオライト触媒を用いて検討した。反応は、小型オートクレーブ内にベンゼン、トリメチルベンゼンとゼオライト触媒を仕込み、反応温度 250℃、気相圧力 3.0 MPa、ベンゼン／トリメチルベンゼンのモル比=1 の条件で行った。

本研究で検討したゼオライトの中でトランスアルキル化反応が進行したのは、Mordenite, β 型ゼオライトと Y 型ゼオライトであり、Y 型ゼオライトが高活性であった。Y 型ゼオライト

に脱アルミニウム処理を施した USY 型ゼオライトの場合は、Y 型ゼオライトより高活性であった。これは、脱アルミニウム処理によって新たにメソ孔が生成したためであると考えられる。

固体酸量の影響を検討するために、金属イオン (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) 交換 Y 型ゼオライトを用いトランスアルキル化反応を行った。酸量が減少するに従って、トランスアルキル化活性は減少した。