合成ゼオライト触媒による芳香族炭化水素のアルキル化反応

森 田 義 郎*

Alkylation of Aromatic Hydrocarbons with Synthetic Zeolite Catalysts.

Yoshiro MORITA*

I. ま え が き

数年前より合成ゼオライトが各種のアルキル化反応に有効なことがわかった。しかも、その活性は高く、使用方法や使用条件によってはリン酸や無水塩化アルミニウムを凌いでいる。近年米国においては合成ゼオライト触媒を用いてエチレンとベンゼンよりエチルベンゼンの製造を工業化したともいわれる。この接触アルキル化反応は炭化水素の接触分解や接触異性化などと同様にカルボニウムイオン反応であるのでアルキル化用合成ゼオライトも酸性度や酸強度が適当に大きく、いわゆる固体酸触媒として優れた性能をもったものが望ましい。また触媒として使用する場合は反応分子が気孔内に進入できるようその気孔径は十分大きくなければならない。これに相当するものとしては米国の UCC 社の Linde Division から市販されている、いわゆるモレキュラーシーブ X 型および Y 型があるが、とくに 13Y が最高といわれる。これは鉱物学的には Faujasite 型に属するものであり、およそ次の化学式で示される。

ただし Me は金属原子、n はその原子価、α はほぼ -8 から 20 の間の値を示す。Me としては 1 価の Li, Na, K などにはほとんど活性がないが、2 価または 3 価希土類元素の場合には活性がある。また金属カチオンが水素イオンで交換された場合も活性はあるが、これは被毒され易い。

合成ゼオライトは強い触媒能を有するが、使用中に活性劣化が著しく、その上高価なので、シリカ・アルミナ

* 早稲田大学理工学部応用化学科 ()

* Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering, Waseda University ()

のような安定した、しかも安価な固体酸と混合して使用するのが普通である。また天然産ゼオライトは気孔径が小さく活性もほとんどなく、たとえこれを化学的に処理しても使用に耐えるような触媒は得られていない。

II. アルキル化用触媒との比較

ゼオライト触媒による芳香族炭化水素のアルキル化については Socony Mobil 社の Venuto らとソ連の Minachev らにより広く研究されている。

Venuto らによると X 型および Y 型 モレキュラーシーブを希土類でイオン交換したものが触媒として最も秀れており、他に Y 型触媒を脱カチオンしたものの効果があるとしている。これらは従来工業的に使用されているリン酸よりも活性がある。一例をあげるとベンゼンとエチレンよりエチルベンゼンを製造する場合反応温度 204°C、圧力 35 kg/cm²、ベンゼン/エチレン=5(モル比)の条件下でエチレンの約 80% が最初エチルベンゼンに転化し、33 日後に 50% になったと報告されている。これは従来のリン酸触媒の例、反応温度 275°C、圧力 60 kg/cm²、ベンゼン/エチレン=4(モル比)、ベンゼン供給速度 1500 g/l/hr でエチレン平均反応率 50% に比してよく、もしゼオライトの場合の圧力を 60 kg/cm² に上昇すればさらに低温でも好収率を得ることができる。

表 1 プロピレンによるベンゼンのアルキル化

触 媒	条 件	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	収 率 (%)
CaY, DY, REY	200~250°C 1 気圧 B/P=2.5(モル比)	4.2	50~55
シリカ・アルミナ	"	11.0	13
H ₃ PO ₄ ・珪藻土	"	—	18.5
シリカ・アルミナ	350°C 20 気圧	11.0	50.0
H ₃ PO ₄ ・珪藻土	250°C 15~20 気圧 B/P=4.1(モル比)	—	60

表1はプロピレンによるベンゼンのアルキル化反応の結果を示したもので²⁾、常圧 200~250°C におけるクメン生成率は合成ゼオライトで 50~55% であり、シリカ・アルミナの 13% やリン酸、珪藻土の 18.5% に比べ、その活性は遙に大であることが理解される。もっともこの反応は圧力を増すことにより著しく促進され、シリカ・アルミナやリン酸・珪藻土でも表のようにクメン収率を相当に増加させているが、この条件で合成ゼオライトを用いればある期間はほとんど平衡値に近い値を得ることができる。なお表中に示された CaY は NaY 型ゼオライトを Ca でイオン交換したものであり、DY は脱カチオンしたいわゆる HY 型ゼオライトと同じものであり、また、REY は希土類 (Rare Earth) カチオンでイオン交換した Y 型ゼオライトを示している。

III. 触媒の焼成と活性

アルキル化用合成ゼオライト触媒を使用するに当っては予め触媒を焼成して付活しなければならない。この触媒は他の一般触媒と異なり焼成温度が非常に重要な因子である。図1は Venuto ら¹⁾により得られたものであり、Y 型ゼオライトを希土類でイオン交換した REY 触媒では 300°C、希土類-X 型ゼオライトの REX 触媒では 400°C、NH₄Y 型ゼオライトよりの HY では 600°C に最適焼成温度がある。これ以上の温度になると活性が低下するのは触媒中の水分が除去されるためであろう。また水が多過ぎても活性に悪影響を与える。結局触媒表面に単分子層で吸着されている状態が最もよいのではな

図1 ゼオライト系触媒の焼成温度とエチレン-ベンゼンアルキル化能の関係
反応温度 177°C, LHSV=5.4, C₆H₆:C₃H₆=12, 1 atm

いかといわれ、図のピークがこれに相当するものと考えられる。X型とY型では Si/Al の比や陽イオンの状態が異なり、REY 触媒の方が REX 触媒より水の離脱が容易なため低温にピークがあるのであろう。HY 触媒では通常 NH₄Y で保存し使用するので、このアンモニウムイオンが分離し、水素イオンに変わるのにかなりのエネルギーを要し、ピークが高温にずれるのではないかと思われる。

IV. 触媒の活性におよぼす交換カチオンの影響

一般に市販されている合成ゼオライトは Na 型のものが多いが、これには触媒活性がない。陽イオンと交換することにより初めて活性を生ずる。表2はベンゼンとプロピレンよりクメンを生成する際交換カチオンがどのように触媒活性に影響するかを示したものである²⁾。

表2 ベンゼンとプロピレンのアルキル化反応におよぼす交換陽イオンの影響

C₆H₆:C₃H₆=2.5:1 (分子比), LHSV=0.6

触 媒 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =4.2	Na ⁺ と M ^{+,n} の 交換度 equ %	温 度 (°C)	アルキレート量 (wt. %)		クメン収率「理 論値に対する%」	M ^{+,n} 陽イオン 半径 Å
			イソプロピルベ ンゼン	ポリアルキルベ ンゼン		
NaY	—	250	Traces	—	Traces	0.98
DY	75	200	20.9	7.0	39.9	—
		250	27.4	3.7	51.2	—
MgY	80	250	19.8	9.8	37.4	0.78
CaY	75	250	16.6	11.9	32.8	1.06
CdY	76	250	17.6	10.5	35.4	1.03
SrY	80	250	6.5	7.8	10.6	1.27
BaY	63	250	0.8	—	1.4	1.43
LaY	60	200	15.1	13.5	28.0	1.22
CeY	61	200	23.4	5.7	44.3	1.18
PrY	60	200	24.5	4.9	46.1	1.16
NdY	63	200	26.9	4.3	51.6	1.15
SmY	60	200	22.9	7.0	43.9	1.13
RE-mixture	15% by wt. R ₂ O ₃	200	20.0	10.8	38.2	—
シリカ・アルミナ	—	250	8.3	1.8	13.7	—

表2よりわかるように NaY はまったく活性がないが脱カチオンした DY(HY と同じ) や希土類とイオン交換した Y 型触媒は活性が大である。また Mg より Ba までの2価イオンで交換したものはかなり活性があるがとくに Mg^{++} や Ca^{++} のような半径の小さな陽イオンで交換した場合には結果がよい。そしてイオン半径とクメン収率との関係を見るとまったく逆の関係が得られていることがわかる。つまり半径の小さな陽イオンで交換したもののほど活性が大で、半径が大になるにしたがって活性も低下している。

次にイオン交換度と触媒活性との関係を定性的に示すと図2のようになる。図2より明らかなように交換度の

図2 イオン交換度と触媒活性の関係
(定性的な傾向)

大なもののほど活性は大であるが、その活性の上昇をみると交換度40%位まではきわめてわずかで、40%を越すと著しく上昇しており60%を越すと再びゆるやかになっている。触媒として使用される Faujasite 型ゼオライトではその構造が比較的気孔径の小さな sodalite cage, hexagonal prism, および気孔径の大きな super cage (cavity) の3つよりなり、反応分子を導入して触媒として作用できるのはこの super cage だけとされている。しかしイオン交換は sodalite cage や hexagonal prism でもおこり、しかもここでは super cage よりももっと迅速に交換がなされるものと考えられる。そのため最初交換した陽イオンは触媒の活性に寄与しないのであろうと思われる。

V. プロトン供給体の影響

ゼオライト系触媒はプロトン供給体の添加により活性が向上する。プロトン供給体としては水、酸類、酸性塩などがある。図3は Venuto らによって示された結果であるが³⁾, X型ゼオライトを希土類でイオン交換した

触媒を用いこれを1.85 me/gの水や酸で予め処理してエチレン-ベンゼンアルキル化反応に使用したものである。

図3 REX 触媒のエチレン-ベンゼンアルキル化活性
におよぼすプロトン供給体の影響

177°C LHSV=8.5 $C_6H_6:C_2H_4=12$ 1気圧

未処理の場合に比して水や酸で処理したものはいずれもエチルベンゼン収率が向上しており、接触分解や接触異性化の場合同様、プロトン供給体の効果が認められる。

筆者らはプロトン供給体による触媒の前処理ではなく、反応気流中にプロトン供給体を添加して実験したがその結果は前処理の場合に比して著しく良好であり、とくに HCl 添加の効果が大きであった。図4は従来如何な

図4 NaY 型ゼオライトに対する塩化水素添加の影響

LHSV=1.4×10⁻¹ [B·mol/g·hr]
B/P=6.0 [モル比]
H₂/P=10.5 [モル比]
HCl=3.6 mmHg
NaY 触媒

る温度においても触媒活性の全くないといわれた NaY 型合成ゼオライトを用い、ベンゼンとプロピレンよりクメンを得る反応に応用したもので⁴⁾、HCl 添加によりこの不活性な触媒も活性になり、HCl 添加をやめると活性が再びなくなることがわかった。プロピレンによるベンゼンのアルキル化反応の平衡転化率は低温ほど大になり、およそ 200°C では 98%, 300°C では 86%, 350°C では 60%, 400°C では 25% であるので、アルキル化反応は低温で行なった方が高収率で目的物を得る可能性が大きい、反応速度が小になるので NaY 触媒では 350°C 程度が最も望ましい。

これに対して最も活性の大きな CeY 触媒では 図 5 に示してあるように 200°C でも高い収率でクメンが得られている⁴⁾。この場合触媒は予め 250°C で焼成しておいたものを用いたが、反応の初めに誘導期間ともいべき活性上昇期間があり、また最高活性を得てからの触媒の劣化現象の著しいことが観える。

図 5 CeY ゼオライトの活性

200°C
LHSV = 1.4×10^{-1} [B·mol/g·hr]
B/P = 6.0 [モル比]
H₂/P = 10.5 [モル比]
平衡転化率 = 98.1%

VI. 経時変化

図 5 に示されているようにこの触媒には反応初期の誘導期間があり同時に活性劣化も著しい。その代表的な例として 図 6 に気相反応をまた 図 7 に液相反応の結果を示しておく^{1,2)}。

気相でも液相でも同様の傾向がみられるが、とくに液相反応では低温で活性劣化が著しい。誘導期間の存在する理由についてはいまなおはっきりしたことは分らぬ

図 6 REX 触媒によるベンゼン-エチレンアルキル化能と反応時間との関係

LHSV = 12, C₆H₆ : C₂H₄ = 12, 1 atm

図 7 REX 触媒による 1-デセンとベンゼンの液相アルキル化活性の経時変化

LHSV = 3.7
C₆H₆ : 1-C₁₀H₂₀ = 5
400 PSIG

表 3 エチレン-REX 反応における 温度による生成物分布の温度による変化

温度(°C)	主 要 生 成 物	
	結 晶 内	気 体
93	液状脂肪族重合物	生成せず
121	脂肪族および芳香族重合体の混合物	パラフィン(痕 跡)
149	主として芳香族脂肪族重合物は少量	パラフィン(小 量)
177	大部分芳香族	パラフィン(小 量)
213	大部分芳香族	パラフィン(大 量)

が、活性劣化についてはオレフィン炭化水素がゼオライト結晶内、とくに super cage の中で重合して気孔中に

残留し、反応分子の進入を妨げてゐるためと考えられる。

表 3 に REX 触媒上にエチレンを通した場合の結晶内での生成物、および結晶外にある気体生成物について Venuto らにより得られた結果をあげる²⁾。

この場合、結晶内の生成物の分離法やベンゼンの存在した場合の影響などについて種々疑問は残るが、反応の進行とともにしだいに結晶内に多環芳香族が生成するのではないかと推定される³⁾。

VII. アルキル化剤の影響

アルキル化剤としては通常オレフィン炭化水素が用いられるが、アルコールやハロゲン化アルキルもまたアルキル化剤として使用できる。しかし通常はオレフィン炭化水素が最もよい結果を示している。表 4 はゼオライト触媒を用いた場合のベンゼンのアルキル化の結果であるが分子量が大になるとアルコールを用いた場合でもかなりよい成績が得られている。しかし工業的にはあまり期待できない。ただ興味あるのは合成ゼオライト触媒を用いてトルエンとメタノールから *p*-キシレンを生成する反応で、炭化水素をアルキル化剤とする限りこの反応は期待できないが、メタノールを用いることによりかなりの収率で *p*-キシレンが得られる⁶⁾。

芳香族炭化水素のアルキル化に当っては表 4 にも示されているように芳香族を過剰に用いた場合に結果がよい⁷⁾。Minachev らによればベンゼン-プロピレンアルキル化の温度は通常 250~300°C が最もよく、この際ベンゼン/プロピレン (モル比) は 5.33 が最適であるとしている⁷⁾。

VIII. 接触アルキル化の反応径路

芳香族炭化水素をオレフィン炭化水素でアルキル化する場合の径路を重水素化した REX 触媒を用いて追求した研究がある。その結果次に示すようなルートを通して

反応が進むことが明らかにされた²⁾。

これによると芳香族炭化水素は触媒に吸着されず、オレフィン炭化水素のみが吸着される [1]。触媒からの重水素イオン (D^+) は CH_2D^- または $-\text{CHD}-$ として移り、結局親電子体 [2], [3] になる。この [2], [3] の状態にはかなり迅速に移行するものと推測されている。この [2], [3] の状態にあるオレフィン炭化水素に芳香族炭化水素が衝突し、[4] の結果が得られる。

IX. むすび

合成ゼオライトは 150~350°C におけるアルキル化反応の触媒としてリン酸やハロゲン化アルミニウムをりょうがするようすばらしい性能をそなえている。しかし、この触媒を工業的に使用する際、最も危ぐされるのはその寿命である。活性の経時変化をみれば触媒の劣化がかなり急速におこっていることが了解されるが、工業的にみてこの寿命問題が今後の最大の課題であるといえよう。この解決のためには重合生成物の生成を阻害した

表 4 ゼオライト触媒によるベンゼンのアルキル化

						触媒 REX	
(A) 芳香族	(B) アルキル化剤	A/B (モル比)	LHSV ml/ml hr	圧 力	温 度 (°C)	アルキル化剤の アルキル芳香族 への転化率(%)	モノアルキレート/ ポリアルキレート (モル比)
C_6H_6	CH_3OH	3.0	2.0	Atm	200	17.3	5.2
C_6H_6	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	5.0	4.0	500 psig	204	100.0	4.65
C_6H_6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	12.0	12.0	Atm	218	80.5	16.9
C_6H_6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	5.0	14.0	Atm	204	74.0	5.05
C_6H_6	<i>iso</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	5.0	6.2	Atm	150	92.7	1.63
C_6H_6	<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	5.0	4.2	Atm	200	97.5	22.4
C_6H_6	<i>iso</i> - C_4H_{10}	0.5	1.2	Atm	371	8.3	>100
C_6H_6	1- C_6H_{12}	1.0	—	Atm	80	33.2	1.52
C_6H_6	1- $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	5.0	3.7	400 psig	160	96.0	13.3
C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	8.7	2.0	800 psig	232	100.0	—

り、あるいはこれを除去して結晶内に包蔵されないよう工夫する必要がある。そしてまた触媒の再生法についても当然一考されなければなるまい。合成ゼオライトのアルキル化触媒としての利用に関する研究は開始されてからまだ数年にしかならず、未開発の問題もいろいろあるが、それだけに一層将来に希望がもてる。

(昭和43年9月16日受理)

文 献

- 1) P.B. Venuto, L.A. Hamilton, P.S. Landis, J.J. Wise, *J. Catalysis* **4** 8 (1966)

- 2) K.V. Topchieva, Kh. Minachev. et al., 第7回世界石油会議, Mexico City (1967)
- 3) P.B. Venuto, L.A. Hamilton, P.S. Landis, *J. Catalysis* **5** 481 (1966)
- 4) 森田義郎, 高安正躬, 松本泰重, 工化 **71** 9, 1492 (1968)
- 5) P.B. Venuto, L.A. Hamilton, *I & EC Product Resear. Dev.* **6** 3, 190 (1967)
- 6) 山崎薫, H. Ahmad, 勝田匡俊, 八嶋 健明, 原伸宣, 日化第21年会 (1968)
- 7) Kh. Minachev et al., *Nefte Khimiya* **5** 5, 676 (1965); *C.A.* **64** 3256 d (1966)

一書 評—

近代工業化学 15

低分子工業化学 II

小田良平・牧島象二・井本 稔・
坂井 渡・岩倉義男 共編
立岡末雄・石井象二郎・市来崎 巖・
佐藤菊正 執筆
朝倉書店 407頁 2,300円

本書の内容はⅠ. 医薬品, Ⅱ. 農薬, Ⅲ. 精油および香料の三部門に分けられ, それぞれの分野について研究開発の経過と現況, および今後の発展動向が述べられている。これらの三部門は今後の化学工業の重要部門としてその振興策が考えられているファインケミカルズ工業の主要業種であり, この部門への化学工業界の関心が強まっている折柄, 本書の出版は時宜を得たものと思われる。

医薬品(立岡末雄)の部は, 総論として医薬品化学の動向が主に述べられている。とくに, 経口避妊作用物質, トランキライザー, 抗ガン性物質, 降圧作用物質, 利尿作用物質, 化学療法剤, 抗炎症作用物質, ビタミンと酵素, 放射線医薬品と造影剤など主要分野について重要課題に焦点がしばられているので, 新規医薬品がいかに開発されてきたか, その主流の動向を把握する上で大変理解しやすくなっている。各論は合成医薬品の工業的合成法の開発について述べられているほか, わが国で現用されている抗生物質と共に諸外国で実際に治療に用いられているが, 臨床開発研究中の新抗生物質についても記述

がなされている。

農薬(石井象二郎)の部ではまず農薬工業について, その歴史, 生産および輸出入概況, 農薬企業の特長性, 農薬の研究開発システムと新製品開発経費, 農薬の製剤などが概説されている。各論は, 殺菌剤, 殺虫剤, 殺ダニ剤, 殺線虫剤, 燻蒸剤, 殺鼠剤, 除草剤など, それぞれの化合物について名称, 製法, 効力, 毒性, 製剤の項目別に整理紹介されているので一覧しやすい。このほか, とくに最近注目されている誘引物質, 不妊剤などについても記述が加えられているが, 将来の開発の一方を示唆するものとして興味深い箇所である。

精油(市来崎巖)の部では, 精油と現代化学の結びつきの観点から, 精油のあらまし, 精油の化学, 精油の生合成, においの科学が述べられているが, においと分子構造との関連性の問題についても触れている。つづいて, 香料(佐藤菊正)の部では香料工業化学の現況として合成香料の主要なものについてそれらの合成法の開発と進歩が述べられているが, さらに今後の香料合成がどのように進展していくかという問題について原料からみた場合と, 反応からみた場合の二つの面からの解析が詳述されている。最後に新しい合成香料についてとりあげているが, その開発経路についての考察から著者の意図がうかがえよう。

ファインケミカルズ工業の発展要因として, また生物科学分野の進歩とも関連して, 新製品の開発研究はつねに要求される場所であるが, そのためにも現在までの開発動向と今後の発展方向をつかむことはこの分野に関係する者にとって重要であり, 本書はその意味で十分役立つであろう。(石井敬一郎)