

Core-Shell構造ゼオライトによる 選択的パラキシレン合成

宮本 学・上宮 成之・西山 憲和

1. はじめに

ベンゼン、トルエン、キシレン (BTX) は化学工業における基幹原料として重要な役割を担っている。中でも、パラキシレンはPET樹脂、繊維の原料として使用されるテレフタル酸の原料となるため、その付加価値は高く、2012年のパラキシレン生産量は前年比12.3%増と主要石油化学製品の中でもその増加率は高くなっている。そのため、近年ではコスモ石油(株)と韓国のヒュンダイオイルバンク(株)によるパラキシレン合弁事業がおこなわれたのに加え、昭和シェル(株)、太陽石油(株)と韓国GS Caltex社は2014年末までに世界最大のパラキシレンプラントを完成予定とするなど、世界的にパラキシレン増産に向けた取り組みが進んでいる。

キシレンはナフサ改質油のC8留分からキシレン精留およびトルエンの不均化により製造される。得られた混合キシレンはパラキシレン選択分離工程を経ることで高純度パラキシレンとなる。さらに、分離後のオルト、メタキシレンを原料とし、キシレン異性化工程・パラキシレン選択分離工程を経ることで高純度パラキシレンの収率向上に努めている。このような再生工程の繰り返しは製造コスト、消費エネルギーの増大を招いており、製造プロセスの省エネルギー化が求められている。これは熱力学的平衡に縛ら

れた低いパラ選択性(キシレン異性体中のパラキシレン比率, p - m - o - = 23 : 53 : 24@500℃)が主要な原因とであり、平衡組成を超えるパラキシレンの選択的合成はプロセスの大幅な省エネルギー化に繋がる。

2. MFI型ゼオライトのパラ選択性

パラキシレンの選択的合成の研究では各種ゼオライトが用いられており、中でもMFI型ゼオライトが最もよく用いられてきた。MFI型ゼオライトは2種類の細孔を有するが、どちらの細孔径もパラキシレンの分子径と同程度(5.5×5.1 Åおよび5.6×5.3 Å)であるため、細孔内におけるパラ体の拡散速度はメタ体の1000倍にもなる¹⁾。そして、この拡散速度の差がMFI型ゼオライトの優れたパラ選択性の直接的な要因となっている^{2,3)}。一方、外表面および細孔開口部付近の空間的制約を受けない結晶外表面酸点によるキシレン異性化反応の寄与がパラ選択性に大きく影響するとも報告されており⁴⁾、この二つの要因が相互に影響し、最終的なパラ選択性を決定付けていることが増田らによって詳細に検討されている⁵⁾。そのため、結晶径が十分に大きい場合には反応は細孔内拡散律速となり、MFI型ゼオライト細孔内で生成したキシレンは、パラ体が選択的に得られる。実際、低キシレン収率時では90%を超えるパラ選択性を得ることも容易である。一方で、キシレン収率が增大するにつれてパラ選択性は急激に低下するトレードオフの関係を示す。これは先に述べた結晶外表面や細孔開口部の非形状選択的酸点におけるパラキシレンの異性化の寄与が大きくなるためである。そこで、外表面酸点の不活性化や細孔径制御による分子ふるい能の向上によるパラ選択性向上を目的とした各種修飾法が古くから提案されてきた^{6,7)}。



Selective Formation of *p*-xylene Over Core-Shell Composite Zeolite Catalysts
Manabu MIYAMOTO (正会員)
2007年 大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻博士後期課程修了
現在 岐阜大学工学部化学・生命工学科助教
連絡先: 〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1
E-mail m_miya@gifu-u.ac.jp



Shigeyuki UEMIYA (正会員)
1991年 早稲田大学大学院理工学研究科応用化学専攻博士後期課程修了
現在 岐阜大学工学部化学・生命工学科教授
連絡先: 〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1
E-mail uemiya@gifu-u.ac.jp

2014年3月31日受理



Norikazu NISHIYAMA (正会員)
1994年 大阪大学大学院基礎工学研究科化学系専攻博士前期課程修了
現在 大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻 教授
連絡先: 〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町1-3
E-mail nisiyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp

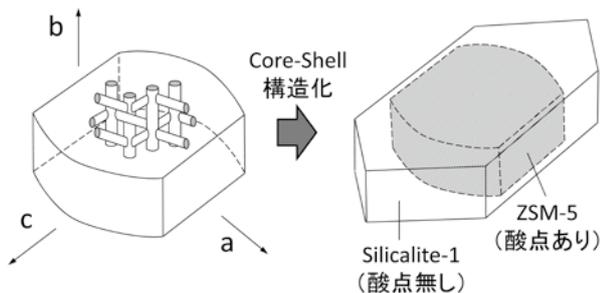


図1 MFI型ゼオライトの細孔構造およびCore-Shell構造ゼオライト模式図

著者らはMFI型ゼオライトを用い、図1に示すような固体酸性を有するMFI型ゼオライトZSM-5の外表面を不活性なMFI型ゼオライトsilicalite-1で被覆したCore-Shell構造ゼオライト (silicalite/ZSM-5) がパラキシレンの選択的合成に有効であることを見出しており、本稿ではこれについて紹介したい。

3. Core-Shell構造ゼオライトの触媒特性

silicalite/ZSM-5を用いたトルエンのアルキル化におけるトルエン転化率およびパラ選択性とW/F(触媒重量/トルエン流量)の関係を図2に示す。silicalite-1で被覆していない通常

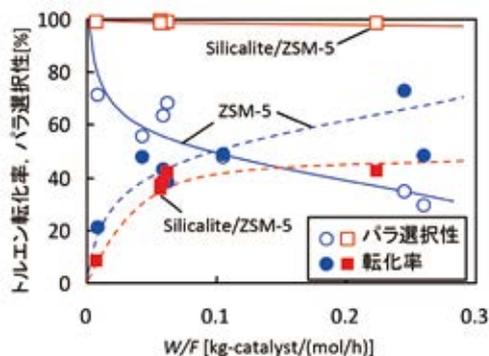


図2 トルエンのアルキル化におけるトルエン転化率とパラ選択性。反応温度400℃

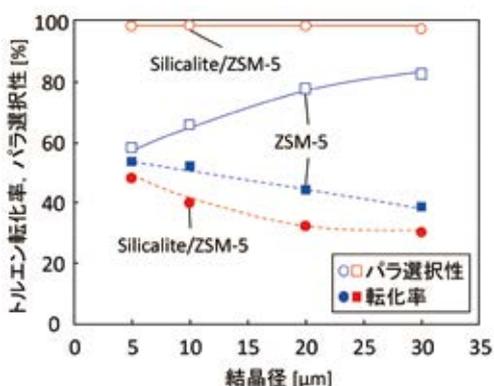


図3 トルエンのアルキル化における触媒結晶径と転化率・パラ選択性の関係。反応温度400℃

のZSM-5では、低転化率域では70%程度のパラ選択性を示すものの、転化率の増大とともに選択性は低下し、最終的には熱力学的平衡組成に近づいていく。一方で、silicalite/ZSM-5の場合には、幅広い転化率においてほぼ100%のパラ選択性を示しており、その他のキシレン異性体はほとんど生成しない⁸⁾。この反応ではキシレン以外に、エチルベンゼン、エチルトルエンやトリメチルベンゼンが生成するが、silicalite/ZSM-5ではトリメチルベンゼンなど比較的分子径の大きな分子もキシレン異性体と同様にその生成が抑制される。これら分子径の大きな副生成物は主にMFI型ゼオライトの外表面酸点で生成すると考えられることから、silicalite-1被覆によって外表面酸点が大幅に減少していることがわかる。

図3にsilicalite-1被覆前後におけるトルエン転化率およびパラ選択性と結晶径との関係を示す。silicalite-1被覆前のZSM-5では結晶径の増大にともない、転化率は低下しパラ選択性は増加する。これは先に述べた通り、細孔内拡散距離の増大および外表面酸点における異性化の寄与の低下による。一方、silicalite/ZSM-5では、結晶径によらず95%以上の高いパラ選択性を示しており、パラ選択性の転化率依存性はみられない。一方、反応速度はsilicalite-1被覆により低下するものの、他の修飾法と比較するとその影響は小さく、パラキシレン収率とパラ選択性を高い次元で両立可能となっている。

4. Core-Shell構造ゼオライトの微視的構造

silicalite/ZSM-5の特徴的な触媒性能はその結晶構造と密接に関係している。図4に示すようにsilicalite-1被覆初期

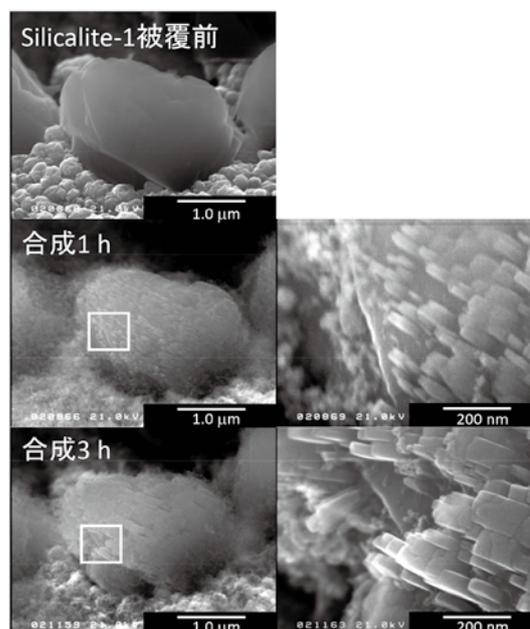


図4 ZSM-5結晶上でのsilicalite-1成長過程

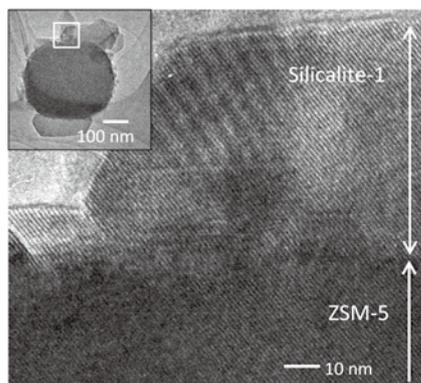


図5 silicalite/ZSM-5結晶界面HRTEM像

段階においてZSM-5結晶はほとんど溶解しておらず、ZSM-5結晶表面に生成したsilicalite-1がZSM-5の結晶面に沿って成長する。著者らの合成条件では、生成したsilicalite-1は(100)および(010)面上において生成しやすく、その後、*c*軸方向へ大きく成長する。この成長過程において初期に生成したsilicalite-1の微結晶同士がインターグロースし、最終的にsilicalite-1の結晶粒界は消失することがわかっている⁹⁾。MFI型ゼオライトは図1左のように*a*軸および*b*軸方向にそれぞれ5.1×5.5, 5.3×5.6 Åのジグザグおよびストレート細孔を有しており、これらがお互いに連結することによって3次元細孔構造を形成している。トルエンやキシレンは主に*b*軸方向に伸びたストレート細孔を拡散するが、*b*軸方向のsilicalite-1層は比較的成長が抑制されており、拡散抵抗となりにくい。HRTEMによる観察では、ZSM-5の同一結晶面の異なる場所で生成したsilicalite-1微粒子は、一様にZSM-5の結晶面に配向しており、silicalite-1の成長は基盤となるZSM-5結晶面に強く依存する傾向を示す。高シリカZSM-5の結晶表面におけるsilicalite-1の二次成長は基盤となるZSM-5に対してエピタキシャルとなることが報告されているように¹⁰⁾、本触媒もsilicalite-1層とZSM-5の結晶界面における格子のズレはなく(図5)、silicalite-1がエピタキシャル成長していることがわかる¹¹⁾。アモルファスシリカの蒸着、プレコーキングなど既存の修飾法では、細孔開口部においてシリカやコークが堆積するため細孔径が減少し、キシレンの細孔内拡散速度を低下させるとされている。そのため、パラ選択性は大きく向上する一方で、反応速度を低下させ高転化率を得ることが難しくなる。対照的に、silicalite/ZSM-5ではsilicalite-1のエピタキシャル成長によりsilicalite-1とZSM-5の細孔は連続的に繋がっていることから、silicalite-1被覆前後の分子の結晶内拡散係数は同程度と見なせる。このため、silicalite-1被覆による活性低下が抑制され、高いトルエン転化率とパラ選択性の両立が達成できたものと考えられる。

5. 複雑な反応系への展開

これまでCore-Shell構造ゼオライトの優れた形状選択性について述べてきたが、反応系が複雑化するとその選択性に影響を及ぼすことが予想される。ZSM-5骨格の一部にGaを組み込んだGa-ZSM-5にsilicalite-1を被覆したCore-Shell構造ゼオライト触媒による軽質炭化水素の芳香族化では、トルエンのアルキル化と同様にsilicalite-1被覆によってパラ選択性が向上する。ただし、そのパラ選択性はトルエンのアルキル化と比較して低い傾向を示す¹²⁾。また、筆者らは、軽質炭化水素の芳香族化では、反応原料の種類によってsilicalite-1被覆の効果が異なることを見出している。例えば、プロピレン芳香族化ではsilicalite-1被覆前後で生成物の組成分布に大きな変化はない一方で、1-ブテンの芳香族化ではBTX収率の大幅な向上と触媒劣化の抑制効果がみられる。このような原料による効果の違いは各反応原料の反応機構や生成物の細孔内拡散が影響している可能性が高い。

6. おわりに

MFI型ゼオライト固有の形状選択性は本来極めてパラ選択的であるにもかかわらず、パラ選択性とキシレン収率にはトレードオフの関係が生じ、実用的には十分なパラ選択性が得られないことが多い。実的に十分な反応速度および選択性を得るためには、外表面酸点と結晶内分子拡散の制御が必須であり、触媒化学と反応工学それぞれからの視点からのプロセス開発が重要となる。ゼオライトのCore-Shell構造化はゼオライト固有の形状選択性を発現させる手法の一つであり、反応速度とパラ選択性の両立を可能とする。また、本手法は理論的には様々なゼオライトへ応用可能であり、将来的には広範な反応系への展開が期待されるものである。

Sustainabilityが重要視される昨今、付加価値が高く、分離が困難な物質の選択的合成触媒はコスト・エネルギーの観点から、今後益々その重要度は増してくると思われる。このような中、ゼオライト結晶構造固有の形状選択性を最大限に活用した新規な触媒反応の開発に期待したい。

引用文献

- 1) Mirth, G. *et al.* : *J. Catal.*, **139**, 24-33(1993)
- 2) Wei, J. : *J. Catal.*, **76**, 433-439(1982)
- 3) Kim, J.-H. *et al.* : *J. Catal.*, **173**, 433-439(1998)
- 4) Bhat, Y. S. *et al.* : *J. Catal.*, **159**, 368-374(1996)
- 5) 増田隆夫ら : 化学工学論文集, **20**, 170-177(1994)
- 6) Chen, N. Y. *et al.* : *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6783-6784(1979)
- 7) Tominaga, K. *et al.* : *Microporous Mesoporous Mater.*, **117**, 523-529(2009)
- 8) Nishiyama, N. *et al.* : *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **162**, 275-282(2006)
- 9) Miyamoto, M. *et al.* : *Adv. Mater.*, **17**, 1985-1988(2005)
- 10) Wang, Z. *et al.* : *Microporous Mesoporous Mater.*, **95**, 86-91(2006)
- 11) Vu, D. V. *et al.* : *Microporous Mesoporous Mater.*, **115**, 106-112(2008)
- 12) Mabuchi, K. *et al.* : *J. Jpn. Pet. Inst.*, **54**, 275-276(2011)