

Core-Shell 構造ゼオライト触媒による C₁-C₃ 炭素源からの パラキシレン合成

研究ノート

廣田 雄一朗*, 西山 憲和**

Synthesis of *p*-xylene from C₁-C₃ feedstocks over core-shell zeolite catalystKey Words : core-shell zeolite catalyst, *para*-xylene synthesis, methanol, ethanol, acetone

1. はじめに

ベンゼン, トルエン, キシレン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, その付加価値は高い。一般に, キシレンはナフサの改質油の C₈ 留分およびトルエンの不均化によって製造される。得られた混合キシレンはパラキシレン分離工程で, パラ体のみ選択的に分離することにより高純度パラキシレンが製造される。一方, 分離後のオルトおよびメタキシレンはキシレン異性化工程へと回されたのち, 再度, パラキシレン分離工程に戻すことによりパラキシレンを回収している。このように, パラキシレン製造工程は, 分離後のキシレン異性化による再生工程の繰り返しを伴うため, エネルギー消費が非常に大きい。これは, 熱力学的平衡におけるパラ選択性 (キシレン異性体中のパラキシレン比率)

が低い (*p*-: *m*-: *o*- = 23: 53: 24@500°C) ことが主要な原因となっている。

パラキシレンの選択的合成反応については, 各種のゼオライトが用いられているが, 中でも, ZSM-5 はパラキシレンの分子径と同程度の約 0.55 nm の 2 次元細孔を有しており (図 1), 拡散律速条件下では, この拡散係数の差よりパラ体が選択的に生成する。しかし, 実際は, 細孔から出てきた生成物が再度外表面で反応するため, 選択性は低下してしまう課題がある。このように, 空間的制約を受けない結晶外表面の酸点のため, ゼオライトの形状選択性が最大限に利用されていない場合が多いと言える。

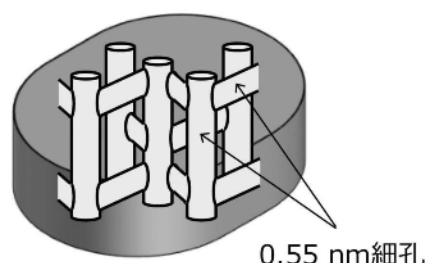


図1 ZSM-5の細孔構造



* Yuichiro HIROTA

1984年10月生
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 (2012年)
現在、大阪大学 大学院基礎工学研究科
物質創成専攻 助教 博士(工学)
触媒反応工学、膜分離工学
TEL: 06-6850-6257
FAX: 06-6850-6257
E-mail: yhirota@cheng.es.osaka-u.ac.jp



** Norikazu NISHIYAMA

1969年4月生
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 (1994年)
現在、大阪大学 大学院基礎工学研究科
物質創成専攻 教授 博士(工学)
反応工学、拡散分離工学
TEL: 06-6850-6255
FAX: 06-6850-6255
E-mail: nishiyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp

これまでに著者らは, 触媒機能を有する ZSM-5 結晶の周りを, ZSM-5 と同じ結晶構造をもち, 触媒機能をもたないゼオライトである silicalite-1 でコーティングし, 結晶外表面の活性点を不活性化させた Core-Shell 構造ゼオライト触媒 (ZSM-5/silicalite-1 触媒) について研究を進めてきた [1,2]。コアとなる ZSM-5 触媒は, トルエンのメチル化反応においてトルエン転化率の上昇とともにパラ選択性が大きく低下するトレードオフの関係を示す。一方, silicalite-1 で被覆した触媒では, 転化率の増大にともなうパラ選択性の低下は見られず, 安定してほぼ 100% 近いパラ選択性が得られており, ZSM-5/silicalite-1 触媒

の有用性を確認している。

一方、原料資源の多様化、また環境問題や循環型社会の構築といった社会的ニーズを背景とし、原油（ナフサ）に依存しない化学品の製造プロセスや、利用用途が少なく過剰状態にある化学品から、高付加価値な化学品を合成するプロセスの構築が求められている。本稿では、ZSM-5/silicalite-1 触媒による各種の C₁-C₃ 炭素源からのパラキシレン合成について紹介する。

2. ZSM-5/silicalite-1 触媒による C₁-C₃ 炭素源からのパラキシレン合成 [3]

コアとなる触媒にはプロトン型 ZSM-5（東ソー株式会社、粒子径：2-4 μm、SiO₂/Al₂O₃=39）を用い、水熱合成法により ZSM-5 外表面への silicalite-1 コーティングを行った。表1にメタノールを含む各種 C₁₋₃ 炭素源を原料としたときの転化率、ベンゼン+トルエン+パラキシレン (BTpX) 選択性、キシレン異性体中のパラ選択性、C₉ 以上の炭化水素選択性をまとめた。なお、括弧内の値が silicalite-1 コーティングをしていない ZSM-5 触媒の結果である。メ

タノールを原料としたとき、silicalite-1 コーティング前の ZSM-5 のキシレン異性体中のパラ選択性は 23 mol% であり、熱力学的平衡組成とほぼ等しいキシレン異性体混合物が生成物として得られた。一方、silicalite-1 コーティング後の ZSM-5/silicalite-1 触媒では、オルトキシレンおよびメタキシレンの生成量が大きく低下しており、パラ選択性は 94 mol% にまで向上した。また、ZSM-5/silicalite-1 触媒では、メタノールのみならず、各種の炭素源から C₉ 以上の炭化水素の生成を抑制し、BTpX 選択性が大きく向上した。

ZSM-5 と silicalite-1 を始めとする MFI 型ゼオライト細孔内におけるキシレン異性体の拡散係数は、 $o-: m-: p- = 10: 1: 1000$ とパラ体の拡散が最も速く、この拡散速度の差によって高いパラ選択性が発現する [4,5]。一方、外表面および細孔開口部付近の非形状選択的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ことも明らかにされており、これら二つの要因が相互に影響し、最終的なパラ選択性が決まる [6,7]。ZSM-5/silicalite-1 触媒では、silicalite-1 層が ZSM-5 結晶の外表面酸点を不

表1 各種原料からの触媒試験結果

Reactant	Conversion [C-mol%]	BTpX selectivity [C-mol%]	C ₉ > selectivity [C-mol%]	<i>para</i> -selectivity** [C-mol%]
Methanol	>99 (>99)	57 (28)	2 (11)	94 (23)
Dimethylether	>99 (>99)	61 (34)	6 (13)	>99 (42)
Ethanol	>99 (>99)	53 (29)	4 (12)	>99 (28)
Ethylene	89 (90)	47 (24)	2 (18)	>99 (52)
Acetone	>99 (>99)	71 (24)	6 (16)	>99 (32)

*括弧内の値は silicalite-1 コーティングをしていない ZSM-5 触媒の結果である。

** *para*-selectivity [%] = $p- / (o- + m- + p-) \times 100$

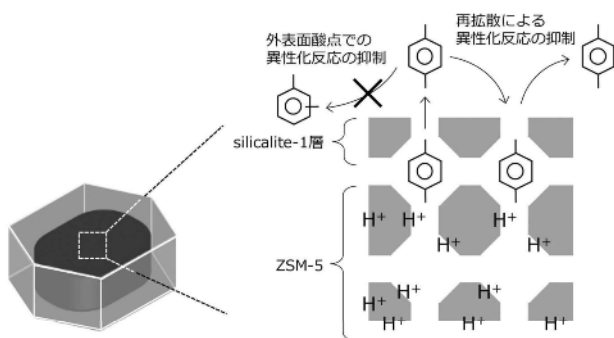


図2 silicalite-1 コーティングによる効果

活性化することにより、外表面酸点でのパラキシレン異性化反応が抑制されると同時に、生成したパラキシレンが結晶表面近傍の細孔へ再拡散することで起こる異性化反応も抑制され、極めて高いパラ選択性が得られたと考えられる（図2）。silicalite-1/ZSM-5 触媒では、C₉ 以上の大きな芳香族炭化水素の生成も大きく抑制されたことから、外表面酸点および結晶表面近傍の細孔における異性化反応の寄与が小さくなっていることが確認できる。

3. パラキシレン収率向上に向けた Zn イオン含有 ZSM-5/silicalite-1 触媒の開発 [8]

近年, Zn イオン交換した ZSM-5 触媒がメタノールからの芳香族炭化水素合成において, 芳香族炭化水素の収率向上に有効であるとの報告がなされた [9]. 著者らは, ZSM-5/silicalite-1 触媒のパラキシレン収率向上に向けて, Zn イオン交換 ZSM-5 をコアとした Zn イオン含有 ZSM-5/silicalite-1 (Zn/ZSM-5/S) 触媒の開発に取り組んだ.

市販のプロトン型 ZSM-5 (東ソー株式会社, 粒子径: $2\text{--}4\ \mu\text{m}$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 39$) を硝酸亜鉛水溶液中で攪拌することで, Zn イオン交換 ZSM-5 (Zn/ZSM-5) を得た. ICP による元素分析からイオン交換率は約 30% であることが確認できた. 調製した Zn イオン交換 ZSM-5 をコアとし, 水熱合成法により silicalite-1 コーティングを行った. 図 3 にイオン交換前の ZSM-5, Zn/ZSM-5 および Zn/ZSM-5/S を触媒とし, メタノールを原料としたときのパラキシレンと, オルトキシレン+メタキシレン収率の W/F 依存性を示す. silicalite-1 コーティングにより外表面酸点を不活性化した Zn/ZSM-5/S では W/F を大きくするに伴って, パラキシレン収率は増加した. また, オルトキシレンとメタキシレンは W/F に依らずほぼ得られなかった. 一方, silicalite-1 コーティングを行っていない ZSM-5 および Zn/ZSM-5 では W/F の増加に伴い, パラキシレン収率は低下する一方で, オルトキシレンおよびメタキシレン収率は増加した.

媒量を増やすことでキシレン収率は増加する傾向が確認できたが, silicalite-1 コーティングの有無により, パラ選択性に大きな違いが確認できた. silicalite-1 コーティングを行っていない ZSM-5 および Zn/ZSM-5 では, W/F を大きくすることで重合反応が促進され, キシレン収率が増加すると同時に, 生成したパラキシレンの異性化反応も促進された結果, パラ選択性が大きく低下したと考えられる. 一方, Zn/ZSM-5/S 触媒では, 重合反応の促進により向上したキシレンの $>99\%$ がパラキシレンであり, 最適条件においてキシレンの炭素数基準での収率は 40.7% に向上した. この収率は既報告 [10,11] を大きく上回るものである.

4. おわりに

形状選択性をもつゼオライトは有用な材料であり, 触媒や吸着剤, 分離膜材料など幅広い分野で実用化, また応用研究が進められている. 一方で, ゼオライトの結晶構造が本来有する形状選択性を最大限に活用した例は少ないのが実情であり, ゼオライトの特性を引き出す特異な構造体や応用先の開発に期待したい.

謝辞

本研究は, JST, CREST の支援を受けてなされたものである. 関係各位に謝意を表する. また, 本研究を進めるにあたり, 支援いただいた教職員ならびに学生諸氏に謝意を表する.

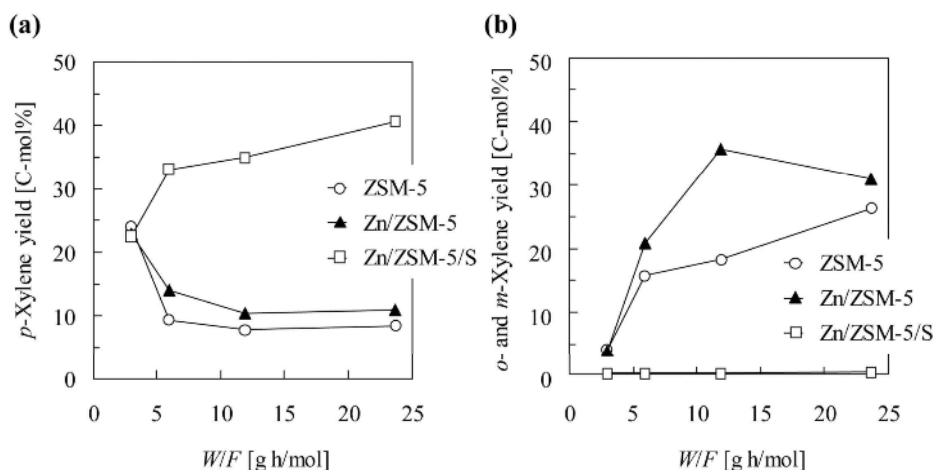


図3 メタノールからのキシレン合成反応試験結果
(a) パラキシレン収率, (b) オルトキシレン+メタキシレン収率

参考文献

1. M. Miyamoto, T. Kamei, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Adv. Mater.* **17**, 1985-1988 (2005).
2. D. V. Vu, M. Miyamoto, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *J. Catal.* **243**, 389-394 (2006).
3. K. Miyake, Y. Hirota, K. Ono, Y. Uchida, N. Nishiyama, *Chemistry Select* **5**, 967-969 (2016).
4. J. Wei, *J. Catal.* **76**, 433-439 (1982).
5. J.-H. Kim, T. Kunieda, M. Niwa, *J. Catal.* **173**, 433-439 (1998).
6. Y. S. Bhat, J. Das, K. V. Rao, A. B. Halgeri, *J. Catal.* **159**, 368-374 (1996).
7. 増田隆夫, 溝田浩敏, 橋本健治, 化学工学論文集 **20**, 170-177 (1994)
8. K. Miyake, Y. Hirota, K. Ono, Y. Uchida, S. Tanaka, N. Nishiyama, *J. Catal.* **342**, 63-66 (2016).
9. X. J. Niu, J. Gao, Q. Miao, M. Dong, G. F. Wang, W. B. Fan, Z. F. Qin, J. G. Wang, *Micropor. Mesopor. Mater.* **197**, 252-261 (2014).
10. Y. Bi, Y. L. Wang, Y. X. Wei, Y. L. He, Z. X. Yu, Z. M. Liu, L. Xu, *Chem Cat Chem* **6**, 713-718 (2014).
11. J. Zhang, W. Qian, C. Kong, F. Wei, *ACS Catal.* **5**, 2982-2988 (2015).

