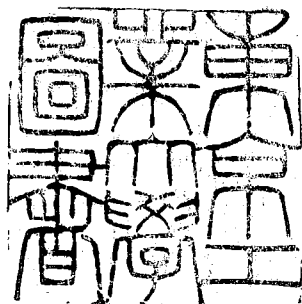


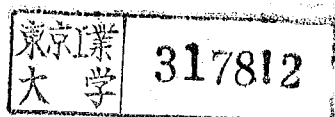
論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	合成ゼオライト触媒によるトルエンのアルキル化反応に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	八嶋建明
Author(English)	TATSUAKI YASHIMA
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第435号, 授与年月日:1972年6月21日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第435号, Conferred date:1972/6/21, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

合成ゼオライト触媒によるトルエンの
アルキル化反応に関する研究



八嶋建明



目 次

第 1 章 序 論	1
第 2 章 メタノールによるトルエンの核アルキル化反応	5
2.1 緒 言	5
2.2 実 験	7
2.3 結果および考察	12
2.3.1 反応条件の検討	15
2.3.2 各種カチオン交換イゼオライトの触媒活性	21
2.3.3 合成モルテナイトの触媒活性	33
2.3.4 p-キシレン生成の選択性	35
2.4 結 論	59
第 3 章 C ₂ ~C ₄ アルコールによるトルエンの核アルキル化反応	62
3.1 緒 言	62
3.2 実 験	64
3.3 結果および考察	65
3.3.1 エチルアルコールによるアルキル化反応	66
3.3.2 n-およびイソプロピルアルコールによるアルキル化反応	68
3.3.3 n-およびsec-ブチルアルコールによるアルキル化反応	71
3.3.4 イソおよびtert-ブチルアルコールによるアルキル化反応	77

3.4 結 論	81
第4章 ホルムアルデヒドおよびメタノールによるトルエンの側鎖アルキル化反応	84
4.1 緒 言	84
4.2 実 験	85
4.3 結果および考察	89
4.3.1 反応条件の検討	89
4.3.2 各種アルカリ金属交換ゼオライトの触媒活性	102
4.3.3 キシレン生成に対する触媒作用	107
4.3.4 スチレンおよびエチルベンゼン生成に対する触媒作用	112
4.3.5 酸性物質および塩基性物質の添加効果 ..	117
4.4 結 論	120
第5章 トルエンの不均化反応	122
5.1 緒 言	122
5.2 実 験	124
5.3 結果および考察	126
5.3.1 反応条件の検討	128
5.3.2 各種カチオン交換モルテナイトの触媒活性 ..	134
5.3.3 速度論的考察	147
5.4 結 論	151

第 6 章 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	153
6.1 緒言	153
6.2 実験	154
6.3 結果および考察	156
6.3.1 反応条件の検討	157
6.3.2 各種カチオン交換合成ゼオライトの触媒活性	162
6.3.3 トリメチルベンゼン各異性体の反応性	163
6.3.4 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	166
6.4 結論	168
第 7 章 トルエンとエチルトルエンのトランスアルキル化反応	170
7.1 緒言	170
7.2 実験	172
7.3 結果および考察	173
7.3.1 反応条件の検討	175
7.3.2 HYゼオライトの触媒活性	182
7.3.3 エチルベンゼンとキシレンのトランスアルキル化反応	188
7.4 結論	192
第 8 章 総括	194

参考文献	198
------------	-----

謝 辭	202
-----------	-----

第 1 章 序 論

本研究の目的は、すぐれた固体酸性のために、今までの代表的な固体酸であるシリカ・アルミナにとっかわるものとして、広く使用され始めた合成ゼオライト触媒を用い、加えて固体酸性以外のゼオライトの特徴的な物理化学的性質を総合的に利用することで、選択性の高いトルエンのアルキル化反応を実現し、これにより芳香族炭化水素の有効利用を計るものである。

ゼオライトとは一群の結晶アルミノケイ酸塩の総称であり、語源はギリシャ語の“沸く石”という意味で、“沸石”と訳されているが、“ゼオライト”とそのまま呼ばれることが多い。ゼオライトは SiO_4 四面体と AlO_4 四面体とが三次元的網目構造を形成するように結合した結晶で、この網目が空洞を形成し、大きい空洞は互いに連絡して縦横の孔路を形造っている。この空洞中には結晶水と、 AlO_4 の負電荷に対応する金属イオンを含んでいる。結晶水は加熱または減圧により比較的容易に一部または全部を脱離することが可能で、しかも結晶構造は本質的に変わらない。また金属イオンは他のカチオンと溶液中で容易に交換できる。このような特徴を持つゼオライトは、結晶水を脱離した後の空洞を利用して吸着剤として用いられる。しかもその空洞入口の大きさが分子径に匹敵するものであるた

め、分子ふるい作用を持つ吸着剤として注目されてきた。

1954~57年にアメリカの Union Carbide Co. Linde Division で各種の合成ゼオライトが初めて工業的に生産され、現在分子形状による選抜性を持つ吸着剤として広く使用されている。また結晶水を脱離した後のゼオライトは、五酸化リンに匹敵するといわれる水との強い相互作用を有するために、高度吸湿剤としても利用価値は大きい。

一方ゼオライトの触媒としての利用は、Weisz, Friette ら¹⁾によって合成ゼオライトの触媒作用が発見されていらい、急激に発展し、現在では石油クラッキング触媒のうち90%以上をゼオライト系触媒で占めるなど、工業触媒としても、さかんに実用化されつつある。しかしながら数十種類ある天然および合成ゼオライトのうち触媒として利用できるものは少ない。これはその分子ふるい作用からも解るように、大部分のゼオライトは空洞の入口が狭ますぎて、反応分子の吸着および生成分子の脱離という、触媒としての機能に欠けるためである。そこで触媒用ゼオライトとしては8~10 Åの入口径を持つフォージサイト(合成品ではX型およびY型)とモルデナイト(合成品ではZeolonなど)が使われており、まれには4~5 Åの入口径をもつA型も使用されることがある。

ゼオライトは結晶構造であるために、触媒として用いた際

の活性席の位置および数が、比較的明確に決められるという大きな利点を持っており、この点でも触媒研究に利用されることが多い。ゼオライトの触媒としての主な特徴を挙げて次のようになる。

- 1) 結晶性構造のため均一の大さの細孔径を持ち、反応に対して、反応原料および生成物の分子形状による選択性を持つ。
- 2) 基本形のアルカリ金属塩をカチオン交換により多価金属塩あるいは H^+ 型に変化させると強い固体酸性を示す。
- 3) カチオン交換により各種のカチオンを均一に分散担持させ、しかもイオンとして安定に存在させることが可能である。

ゼオライトの触媒作用が発見された初期には、A型ゼオライトを用いた特徴 1) の分子形状による選択性のある反応例がアルコールの脱水反応^{1, 2, 3)}、n-パラフィンの分解反応²⁾、オレフィンの水素化反応²⁾などに見られる。しかし現在利用されているゼオライトの触媒作用の本質が、特徴 2) の固体酸性に大きく重点がおかれていたため、従来用いられてきた典型的な固体酸触媒である、シリカアルミナによってかわるものとして用いられることが多く、固体酸触媒としての研究は現在まで膨大な数にのぼっている。これらについては多くの総説^{4, 5)}が書かれている。特徴 3) を利用した触媒としては、Pt, Pd などの貴金属をイオン交換によりゼオライト上に分散担持

させた、固体酸性との二元機能触媒⁶⁾あるいは水素化触媒⁷⁾が開発されている。しかしこれらはいずれも反応前に水素還元を行なうことが必要で、このためにイオンは水素で還元されて凝集し、ゼオライト表面上によく分散された小さな金属粒子を形成する。この金属粒子が触媒作用を示していると思われる特徴³⁾をもつて利用したものとは言えない。このよゝに従来からの研究は、ゼオライトの触媒としての特徴を総合的に充分発揮させたものは少ない。

一オ急速に発展し、巨大化した石油化学工業において、芳香族炭化水素の需給傾向は、ベンゼンおよびキシレンにおいて非常な需要増加にあり、これに応えるべく、芳香族の生産量は急激な伸びを示している。現在芳香族炭化水素はナフサ分解によるエチレン生成の際副生する分解油、およびナフサ改質による生産されており、その中にはベンゼン、キシレンの他に、トルエンが多量に含まれている。しかしながらトルエンの需要は、ベンゼン、キシレンに比較して少なく、トルエンをより有効に利用するため、他の芳香族炭化水素へと転化させることは、工業的に大変有意義である。このような情勢を考慮して、ゼオライトの特徴を十分に発揮させてトルエンのアルキル化反応を行ない、トルエンをより有用な物質へと転化させることを本研究の目的とした。

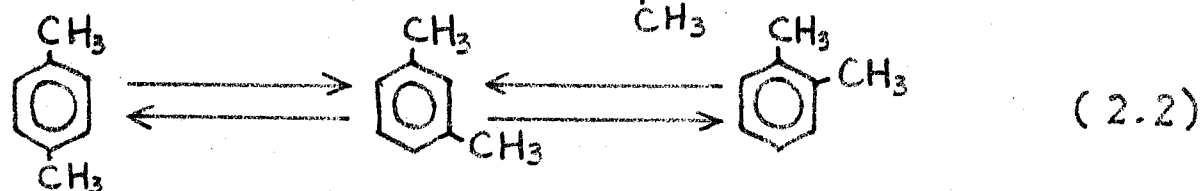
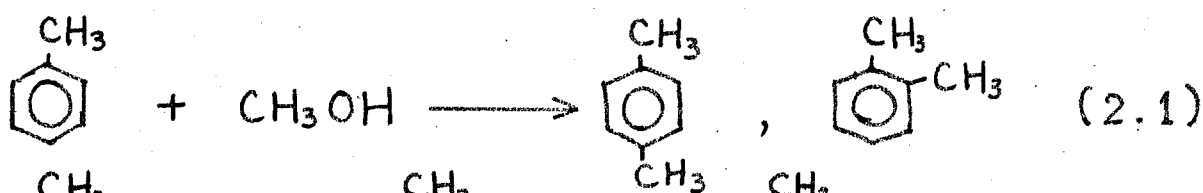
第 2 章 メタノールによるトルエンの 核アルキル化反応

2.1 緒言

トルエンのアルキル化反応は、フリーデル・クラフツ型触媒により、アルコール、ハロゲン化物、オレフィンなど各種アルキル化剤がベンゼン核へ、オルト・パラ配向性で付加あるいは縮合する¹⁾ことにより引き起される。またトルエンのメタノールによるベンゼン核へのアルキル化反応が、塩化アルミニウム、三弗化ホウ素、鉍酸、シカアルミナなどの酸性触媒の下で容易に進行し、式(2.1)に示すようにキシレンが生成することも古くから知られている。そしてこの反応で生成する m-キシレン と p-キシレン の選択性は Brown 則²⁾により定められる。ところがこれらの触媒は、アルキル化活性と同時に異性化活性をも有しているために、生成キシレンは式(2.2)の如くに異性化して、不均一系触媒反応ではその異性体組成はほぼ反応温度における熱力学的平衡組成(表 2-1)に等しくなる。

表 2-1 キシレン異性体の熱力学的平衡組成

異性体	温度 (°K)				
	400	500	600	700	800
オルト-キシレン	19.0	21.1	22.9	24.4	25.2
メタ-キシレン	56.9	54.8	53.3	52.1	50.5
パラ-キシレン	24.1	24.1	23.8	23.4	24.2



そしてより温和な反応条件下で生成率を低くおさえた場合には、
 o-キシレンの割合が多くなるが、これはp-キシレンがo-キシレント
 比較して、電性化が起るやすすためであると考えられている。⁹⁾

多価カチオンまたは H^+ で交換したゼオライトは固体酸性
 を有し、しかも分子の大きさに匹敵する細孔を持っている。こ
 でベンゼン核へのアルキル化によるキシレンを生成すると共に、
 反応が狭い細孔内で起るために、二次的なメチル基の移動、
 すなわち生成キシレンの電性化が抑制されることが予想され
 る。ゼオライトの固体酸性を利用した芳香族炭化水素の
 芳香環へのアルキル化反応は、Venuto¹⁰⁾ および Minachev¹¹⁾
 がいくつかの芳香族と、アルキル化剤とを組合せて研究している。
 しかし彼等の研究では、ゼオライトが他の固体酸触媒に比
 較して、非常に高いアルキル化活性を示すことを明らかにした
 のみで、アルキル化生成物のうち、ジアルキル化物の電性
 体分布に関しては、オルト・パラ配向性のため、オルトおよび
 パラ電性体の生成が比較的多い事実を認めながら、それ以上の
 考察は行われていない。

彼等の実験結果でも認められたように、ゼオライト触媒では生

成物の二次的異性化が抑制される。そこで、生成するジア
ルキルベンゼン異性体組成を観測することにより、オルト・パラ
配向性とはいえ、有意差が認められるオルト位およびパラ位そ
れぞれへのアルキル化反応の起りやすさに対する、触媒の寄与に
ついての考察が可能である。特にメタノールによるトルエンのアルキ
ル化反応では、トルエンのメチル基とアルキル化剤との間に起る
立体障害は、アルキル化剤がメタノールのため、分子形状は
小さく、その影響はきわめて小さいと思われる。このため立体
障害を特に考慮することなく、生成キシレン異性体の分布状態
より、トルエンのオルト位およびパラ位の反応性について検討
することができると考えられる。

またキシレン異性体のうち工業的需要の比較的小さい m-キ
シレンの生成を抑制しつつ、需要の多い、無水フタル酸原
料である o-キシレン および テレフタル酸原料である p-キシレ
ンを選択的に合成することができれば、トルエンのメタノールによ
るアルキル化によりキシレンを合成することは工業的にも有意義
である。

2.2 実験

2.2.1 原料

トルエンおよびメタノールは純度が 99% 以上であることを

ガスクロマトグラフィーで確かめた市販特級試薬をそのまま使用した。

2.2.2 触媒

触媒に用いた合成ゼオライトの基本形を表 2-2 に示す。

表 2-2 合成ゼオライトの化学組成*

ゼオライト	組成 (wt%)				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	H ₂ O	Fe ₂ O ₃
LINDE SK-40	47.2	17.2	8.8	26.8	—
LINDE 13X	33.8	20.6	12.5	33.1	—
NA ZEOLON (Norton Co.)	68.8	11.7	7.1	12.4	—
NA MORDENITE (日本化学工業)	68.9	10.5	5.5	14.7	0.4

* NH₄Cl 飽和水溶液のデシケーター中に保存した状態における値

a) HY: Linde 社製合成フォージサイト SK-40 (シリカ/アルミナ比 2.7) を三角フラスコに秤取り、1N 酢酸アンモニウム水溶液を加えて、75℃の恒温浴槽に浸し、時々振り混ぜる。2 時間後に上澄液を傾写し、新しい 1N 酢酸アンモニウム水溶液を加える。この操作を 8 回程度繰り返す。使用した酢酸アンモニウムの全量は SK-40 に含まれる Na 量の 5 倍モル量である。濾過、水洗したアンモニウムイオン交換フォージサイトは 100℃で乾燥し、圧縮成型して 8~14 メッシュにそろえ、500℃3 時間焼成することによりアンモニウム塩を熱分解し HY とした。

b) 金属 Y: SK-40 を相当する金属の塩化物または酢酸塩の 1N 水溶液で HY と同様のイオン交換操作を行ない、金属イオン交換 Y セオライトを調製し、圧縮成型して 8~14 ヶッシュとし、300°C で 3 時間焼成した。

c) H Z: Norton 社製 合成モルテナイト (シリカ/アルミ比 5.9) のうち H⁺ でイオン交換した市販品を圧縮成型して 8~14 ヶッシュとし、300°C、3 時間焼成した。

d) 金属 Z: Norton 社製 Na 合成モルテナイトを 0.5~1N の相当する金属の塩化物または酢酸塩水溶液でイオン交換し、8~14 ヶッシュに圧縮成型後 300°C で 3 時間焼成した。

なお、これら各種イオン交換セオライトのイオン交換率は、交換液中に溶出した Na イオンの全量を蛍光光度計により測定し算出した。

2.2.3 分析

生成物の定量分析は通常液状生成物についてのみ行った。分析手法はガスクロマトグラフを用い、分離カラムにバンテン 34 W 部、ジノニルフラート (DNP) 5 部をセライト 545 (60~80 ヶッシュ) に担持し、これを充填した内径 3mm、長さ 4m のステンレス スチールパイプを用いた。キャリアーガス: 水素 (入口圧 0.6 kg/cm²)、分析温度: 90°C の条件で操作した。この分析条件により、C₉ までの芳香族炭化水素のうち クメン と オーキシレン

が互いに分離できない他は全分析が可能である。

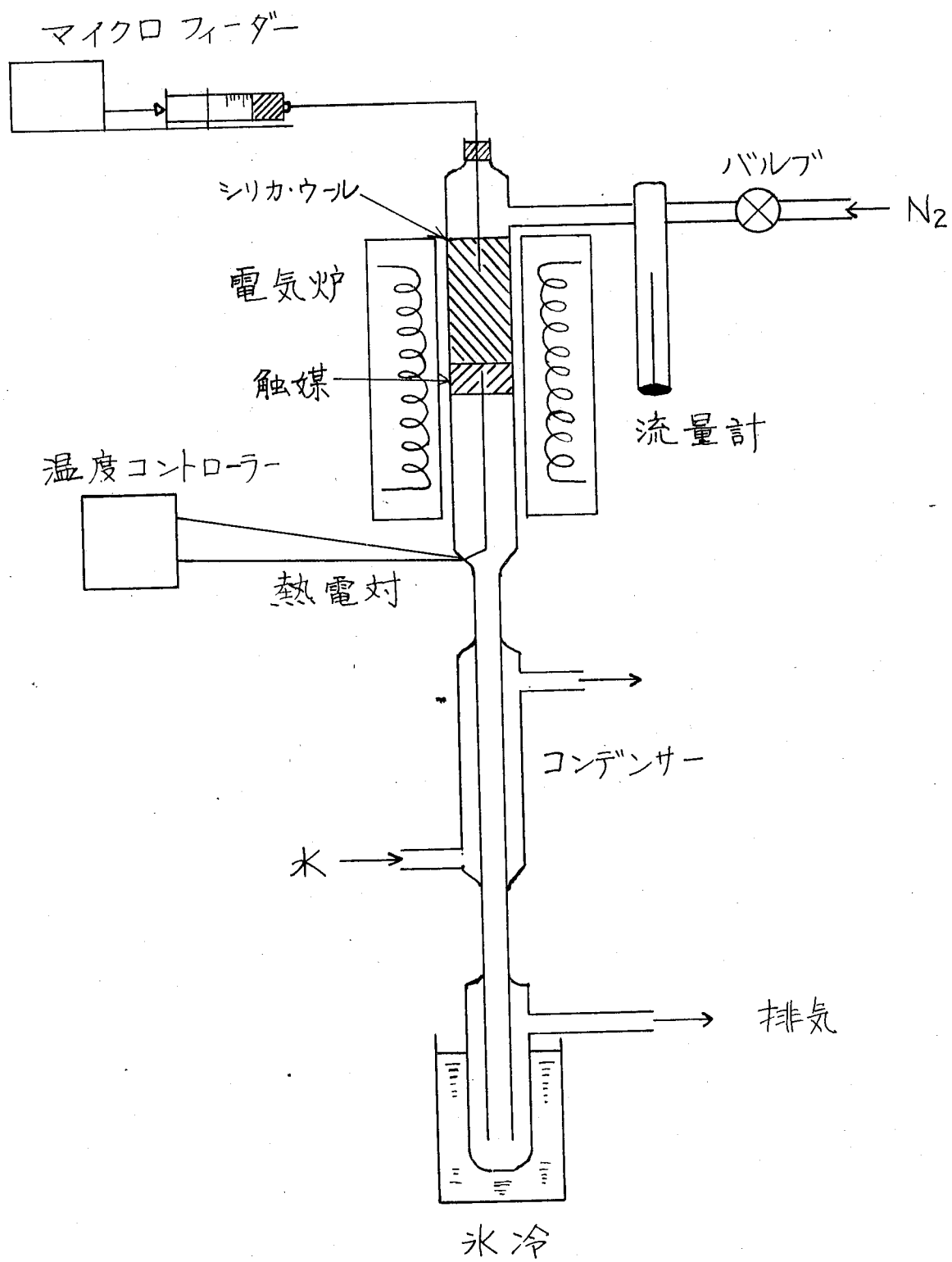
2.2.4 実験装置および方法

実験は図 2-1 に示すような通常の常圧固定床流通式反応装置で行なった。触媒層はその上下に石英ウールをつけて固定し、上部の石英ウールには予熱層を兼ねさせた。反応温度は触媒層のほぼ中央部に挿入した熱電対により測定し、電気炉と温度コントローラーで反応温度を制御した。あらかじめ所定の温度で焼成したゼオライト触媒を反応管中で、HY では 500°C 、他のゼオライトでは 300°C でそれぞれ 1 時間 窒素気流中で反応前にさらに焼成する。反応原料であるトリエンとメタノールは所定のモル比で混合した溶液をマイクロフィーダーに装着した注射器より反応管中の石英ウール層に導入する。さらに窒素ガスをキャリアーガスおよび稀釈ガスとして、流速をオリフィスメーターで測定した後触媒層へ通した。生成物は水冷コンデンサーで凝縮し、氷冷したトラップ中で捕集し、通常 30 分間隔で生成物の分析を行なった。

2.2.5 赤外吸収スペクトル法

ゼオライト試料を 110°C で乾燥し、乳鉢で粉体として、 20mg を秤り取る。この試料を直径 20mm の錠剤成型器に均一に展開し、 400 kg/cm^2 の圧力で薄片を調製する。これを石英ガラス製のガスセル中に支持台で固定する。石英

Fig. 2-1 Reactor



ガラスセルは真空ラインと接続しての真空脱気およびニクロム線による加熱が可能である。赤外吸収スペクトルを測定する前処理として、試料を通常真空中 500°C で 3 時間焼成する。ピリジンの吸着は 15 torr のピリジン蒸気に 100°C で 30 分間さらし、その後 200°C で 30 分間脱気した。塩化水素処理は、まずピリジンの吸着操作を行った後、室温で 30 分間塩化水素蒸気にさらした後、 100°C で 30 分間脱気した。これらの処理を行った試料薄片を室温で透過法により JASCO IR-G および日立 IR-G3 型赤外分光器で測定した。

2.3 結果 および考察

ゼオライト触媒は、特に固定床流通反応系では、活性が経時的に大きく変化する。ところが窒素をキャリアーガスおよび稀釈剤として用いることにより、触媒活性の経時変化をゆるやかにすることができる。すなわち図 2-2 に例示したような経時変化となり、30 分毎の試料採集による分析で、キシレン収率の経時的な極大値を明らかにすることができる。この窒素の量は図 2-3 に示すように、供給反応原料の 5 倍モル以上が必要である。そこで本研究では反応原料の 5 倍モルの窒素を反応系に加えて以後の実験を行った。

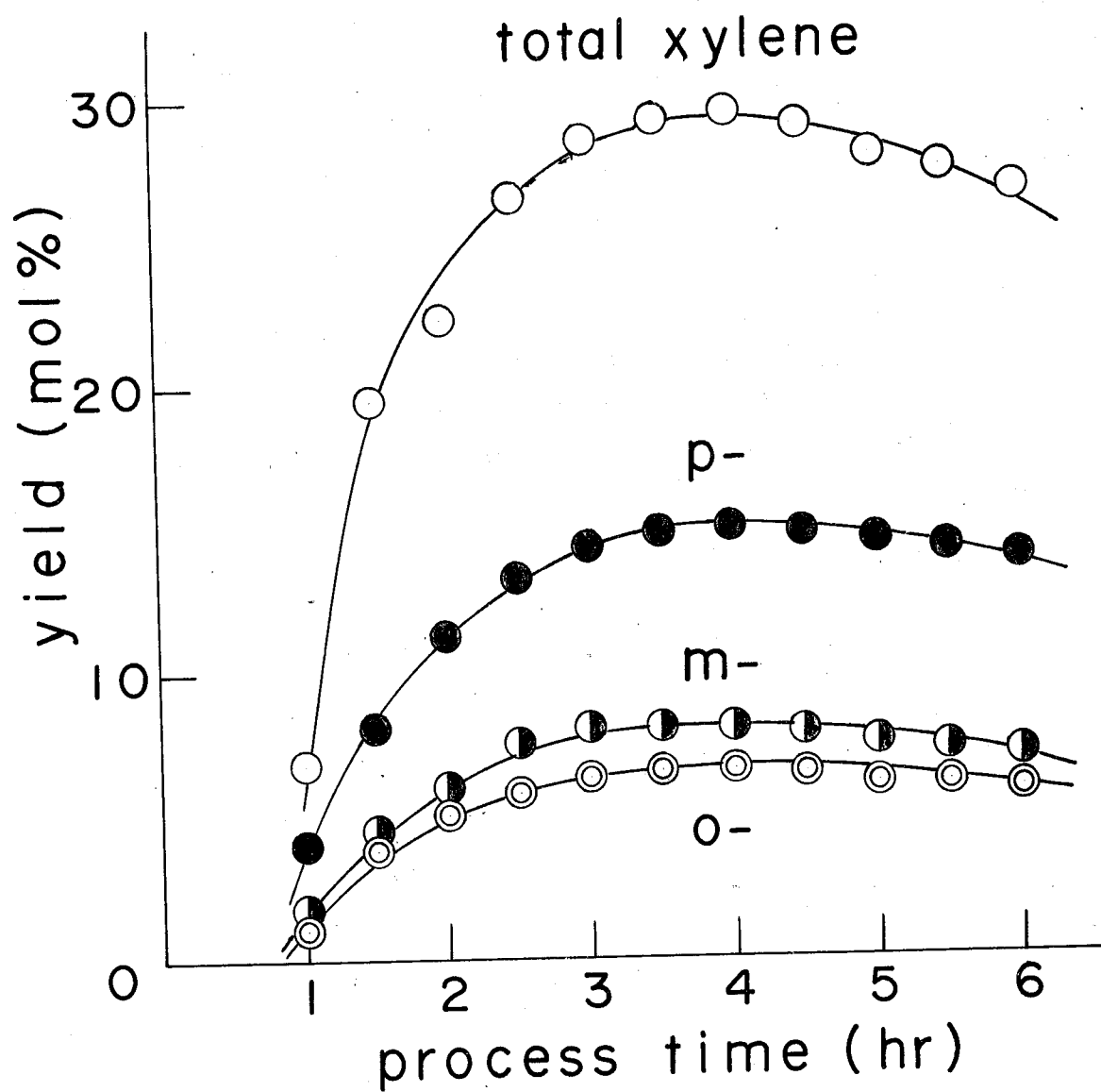


Fig. 2-2 Activity Change with Process Time

reaction conditions

catalyst: HY, temperature: 225 °C, W/F: 120 g·hr/mol,

toluene/methanol: 2.

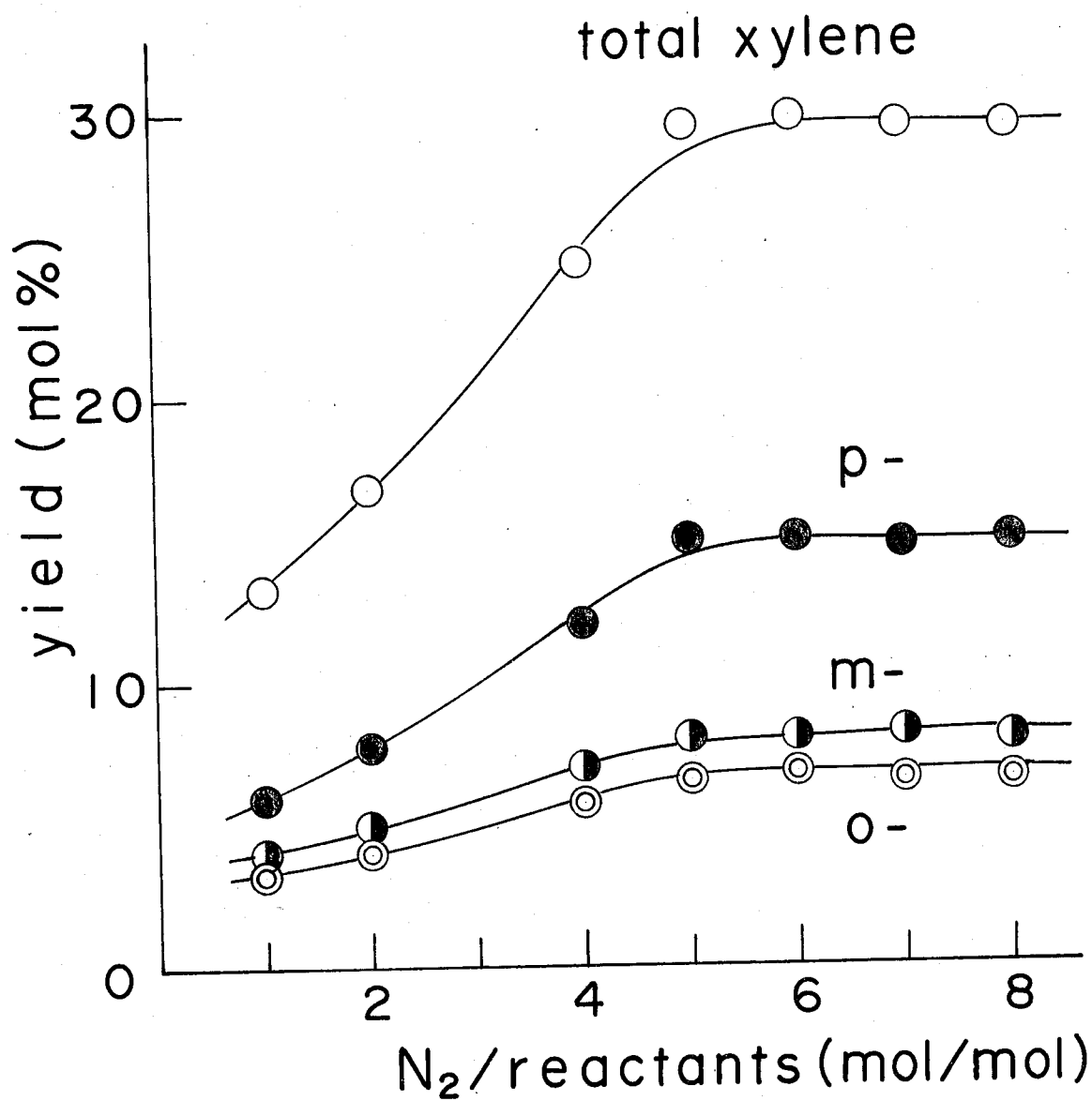


Fig. 2-3. Effect of Carrier Gas(N_2)

reaction conditions

catalyst: HY, temperature: 225 °C, W/F: 120 g·hr/mol,

toluene/methanol: 2.

収率に関しては、経時的に最高収率を示す時の値を用いた。そして本研究ではキシレン収率を次のように定義する。

$$\text{収率} = \frac{\text{キシレン生成量 (mol)}}{\text{メタール供給量 (mol)}} \times 100 \quad (\text{mol} \%)$$

なお全ての実験において、供給したメタールは二分子脱水縮合してジメチルエーテルを生成するか、または H_2 , CO , CO_2 へと分解することにより、ほとんど完全に消費されてしまう。

2.3.1 反応条件の検討

キシレン異性体の平衡組成は各温度において表 2-1 のごとくである。しかし予備実験の結果、ゼオライトを触媒に用いた、メタールによるトルエンのアルキル化反応において、生成するキシレン異性体組成は平衡からずれ、p-キシレンが比較的多く生成することが判明した。そこで H_Y 触媒を用いて、テレフタル酸原料としてキシレン異性体中最も利用価値の高い p-キシレンを最も多く生成する反応条件を検討した。

a) 反応温度

接触時間 (W/F) および原料モル比を一定にして、反応温度を 175 から 300℃ まで変化させた結果を図 2-4 に示す。反応温度が高くなるにしたがって、キシレン全体の収率は増加する。そして各キシレン異性体の収率も個別に見ると次の通りである。p-キシレン収率は 225℃ まで急激に増加するが 250℃ で極

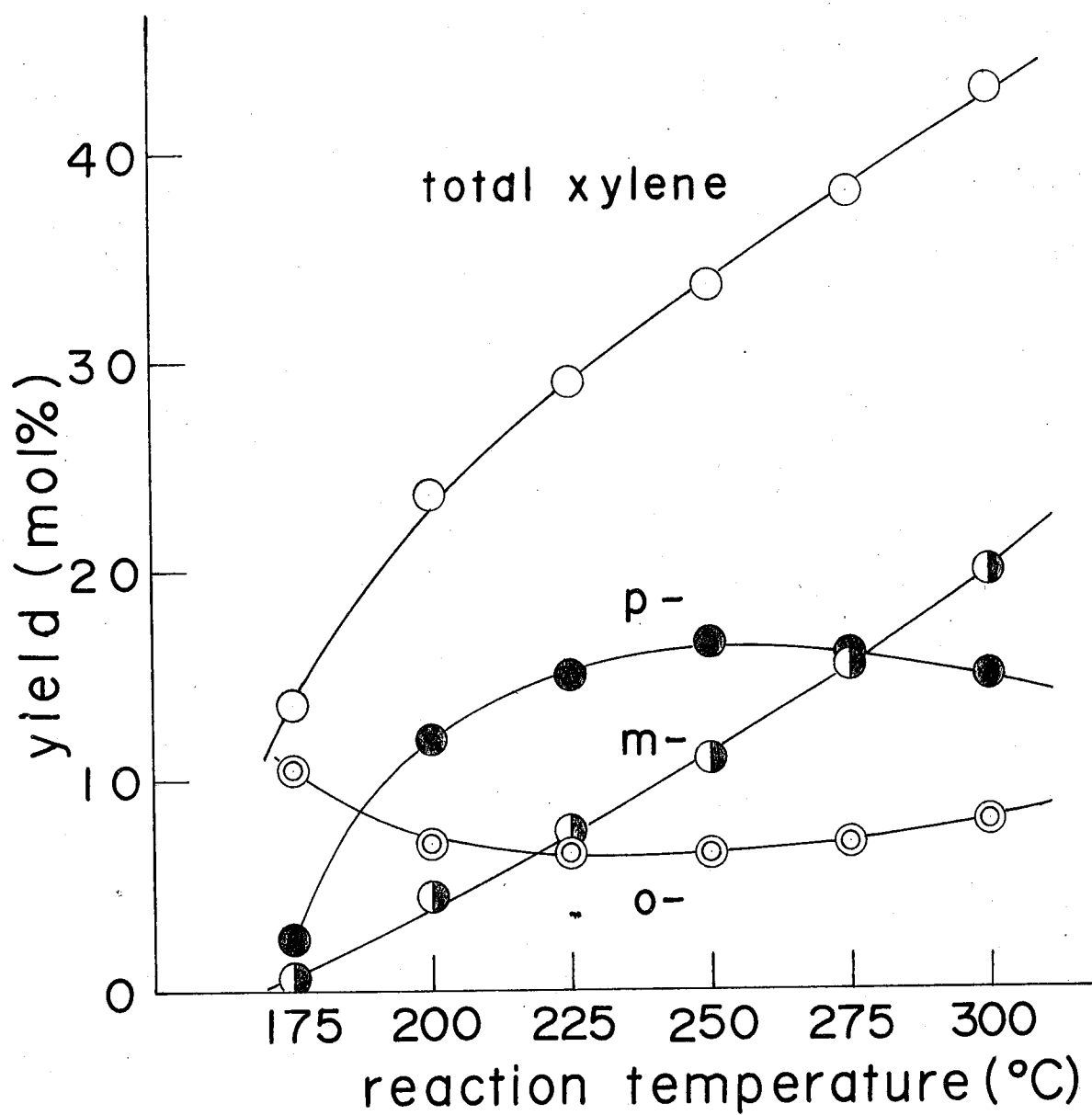


Fig. 2-4 Effect of Reaction Temperature

reaction conditions

catalyst: HY, W/F: 120 g·hr/mol, toluene/methanol: 2.

大値を示し、さらに高温にすると逆に減少してしめる。o-キシレン収率は低温ではキシレン異性体中最大の値を示すが、高温にしても収率はそれほど増加せず、全反応温度領域中見かけ上ほぼ安定した値を示す。そして m-キシレン収率は反応温度と共に急激に増加し、275℃以上では異性体中最大の値を示す。このアルキル化反応が、オルト・パラ配向性であることを考慮すると、m-キシレンはアルキル化で生成した o-および p-キシレンの異性化によって主に生成すると考えられ、m-キシレンの収率は生成キシレンの異性化反応の程度を示していると思なせる。ゆえに 反応温度を高くすると、全キシレン収率の増加に見られるようにアルキル化の活性は増加するが、同時に m-キシレン収率の増加によって示される異性化の活性も増大する。そこで p-キシレン収率が異性体中で最高の割合を占める 225℃を HY 触媒に於ける p-キシレン生成のための最適反応温度とした。

b) 接触時間

接触時間をあらわすものとして、次のように定義した W/F を用いた。

$$W/F = \frac{\text{触媒重量 (g)}}{\text{原料 (トルエン + クリル) 供給速度 (mol/hr)}}$$

反応温度および原料モル比を一定にして W/F を 30 から 180 (g/hr/mol) まで変化させた時の結果を図 2-5 に示す。接触時間の増加と共にキシレン収率は増加するが、 $W/F = 120$ 以上

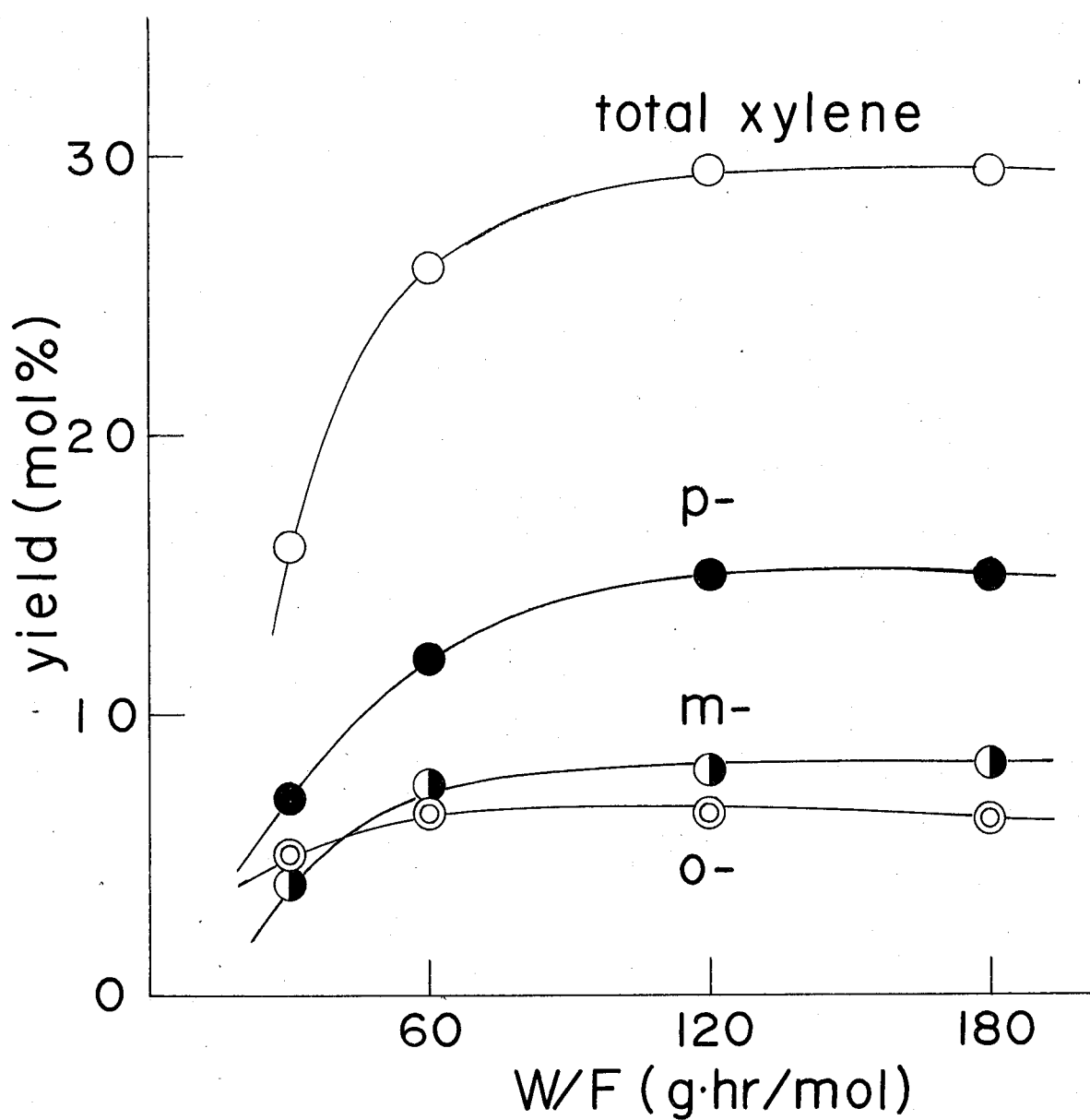


Fig. 2-5 Effect of Contact Time

reaction conditions

catalyst: HY, temperature: 225 °C, toluene/methanol: 2.

では、その変化はほとんどない。しかしながら、キシレン収率の経時変化を見ると、接触時間 すなわち触媒量が増加すると、触媒の活性低下ともなるキシレン収率の低下がゆるやかになっている。

このことから、ある一定量以上の触媒と接触させても、反応途中でメタールが完全に消費されてしまうので、それ以上の触媒は同時には有効に反応に使用されず、そのため $W/F = 120$ 以上ではキシレンの最大収率に変化がないものと考えられる。

c) トルエン対メタールのモル比

反応温度 225°C , $W/F = 120 \text{ (g.hr/mol)}$ の条件下でトルエンとメタールのモル比を $1/2$ から $4/1$ まで変化した結果を図 2-6 に示す。キシレン全体のメタールを基準にした収率は、メタールを少なくした方が有利である。生成するキシレン異性体のうち *p*-および *m*-キシレンの収率はモル比が小時、すなわちメタール分圧が高い時は多く、モル比が大、すなわちメタール分圧が低い時には小さな値を示す。そして *o*-キシレンの収率は全く逆の傾向を示す。ここでは *p*-キシレンの収率に注目しているのが、最適条件としてトルエン対メタールのモル比を 2 とした。

以上の結果より、HY 触媒を用いたメタールによるトルエンのアシル化反応において、*p*-キシレン生成のための最適条件は、反応温度 225°C , $W/F = 120 \text{ g.hr/mol}$, トルエン対メタール

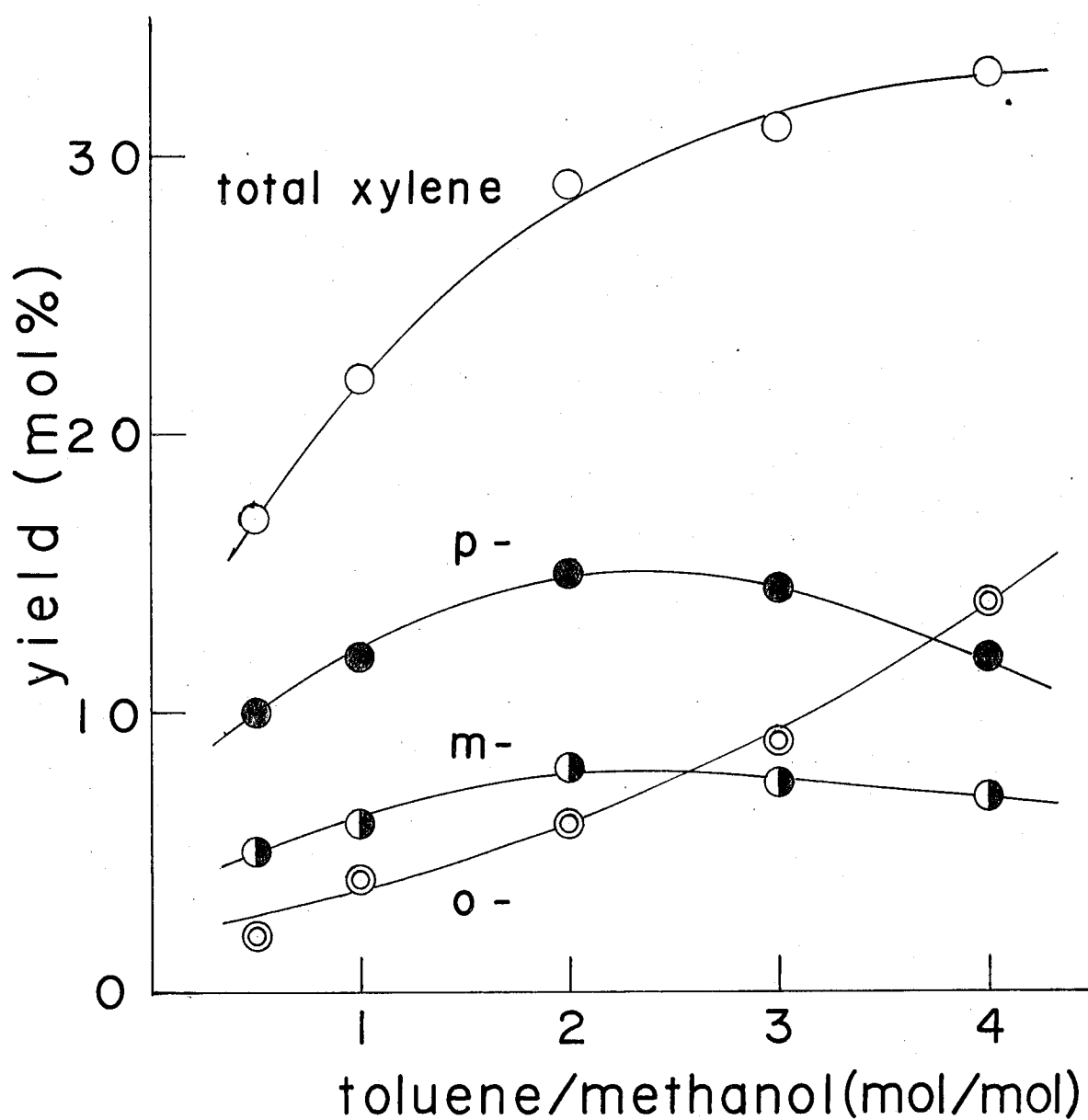


Fig. 2-6 Effect of Molar Ratio of Reactants

reaction conditions

catalyst: HY, temperature: 225 °C, W/F: 120 g·hr/mol.

のモル比 2 (mol/mol) である。この反応条件下での結果は、キシレン全体の収率 28.9 %, キシレン異性体組成は、p-キシレン 51.0 %, m-キシレン 26.7 %, o-キシレン 22.3 % である。他にトリメチルベンゼンが少量得られる他、メタールは完全に転化して、ジメチルエーテル、 H_2 、CO、 CO_2 が生成している。さらに脱アルキル およびトルエンの不均化反応によって生じたと思われるベンゼンが微量得られた。反応初期には芳香族炭化水素の分解生成物と思われる $C_1 \sim C_5$ までの炭化水素、特にプロピレンとブテンが生成しているのが認められた。

2.3.2 各種カチオン交換Yゼオライトの触媒活性

HYゼオライトを触媒に用いた時の最適条件、すなわち反応温度 $225^\circ C$ 、 $W/F = 120$ g.hr/mol、トルエン対メタールのモル比 2 mol/mol で種々のカチオンで交換したYゼオライトを触媒に用いた時のキシレン収率 および 異性体組成を表 2-3 に示す。

表 2-3 各種カチオン交換Yゼオライトのアルキル化活性

ゼオ ライト	イオン交 換率 (%)	キシレン収率* (mol%)				キシレン異性体組成* (%)		
		p-	m-	o-	合計	p-	m-	o-
HY	82.5	14.7	7.7	6.5	28.9	51.0	26.7	22.3
CEY	84.2	18.2	11.5	7.8	37.5	48.5	30.6	20.9
LAY	76.3	17.8	16.5	8.5	42.8	41.5	38.6	19.9

NIY	80.3	11.8	5.9	8.7	26.4	44.7	22.3	33.0
CoY	75.8	11.2	5.9	7.6	24.7	45.4	24.0	30.6
MnY	72.7	9.8	4.8	6.5	21.1	46.6	22.7	30.7
MgY	80.6	6.4	4.1	7.3	17.8	36.0	23.1	40.9
CdY	80.3	2.2	1.4	6.6	10.2	21.7	13.5	64.8
CAY	82.5	1.9	1.4	5.5	8.8	21.4	15.8	62.8
SRY	80.5	1.0	0.8	2.6	4.4	22.6	18.5	58.9
BAY	79.8	0.6	0.5	1.6	2.7	21.4	19.3	59.3
LiY	65.3	0.2	0.3	0.5	1.0	22.9	29.2	47.9
SK-40	—	0	0	0	0	—	—	—
シリカ・アルミナ	—	0.2	0.1	0.4	0.7	25.1	19.3	55.6

反応条件； 温度：225℃， W/F：120 g·hr/mol， トルエン/メタノール：2

* 経時的にキシレン収率が極大値を示す時の収率および組成を示した。

金属カチオンで交換した Y 型ゼオライト触媒のアルキル化活性は、
 3価(稀土類) > (H⁺) > 2価 > 1価 の順序になり、
 1価カチオンである LiY でも比較に用いたシリカ・アルミナ
 (8:2) ゼゲル触媒 (原研究室製) よりも高いアルキル化活性を示す。
 2価カチオンのうちアルカリ土類金属では交換カチオンのイオン半径が小さいほど、キシレン収率は高い。この結果は Rabo⁽¹²⁾ のいわゆる "静電場論" と一致しているが、カルボニウムイオン機構型の反応に対して通常よく観察される事実でもある。
 さらに各種のカチオン交換 Y 型ゼオライトでは触媒活性の経時変化

につれて キシレン 各異性体の収率の割合が変化するこゝが認められた。これを次の3種のグループに分類できる。

i) p-キシレンが反応初期より最も多く生成する

La, Ce, HY

ii) 反応初期には o-キシレンの収率が最も多く、経時的に p-キシレンの収率の増加が著しく、p-キシレンがキシレン異性体中最高の割合を占める

Ni, Co, Mn, Cd, Mg, CaY

iii) 反応中 o-キシレンの収率が各異性体中常に最大となる。

Sr, LiY

各グループの代表例として La, Ni, SrY 触媒の各反応温度における経時変化をそれぞれ図 2-7 ~ 2-15 に示す。図示したようにアルキル化活性の高いゼオライトでは p-キシレンの生成が多く、逆に活性の低いゼオライトでは o-キシレンの生成が多い。この傾向は反応条件に関しても見られ、同じゼオライト触媒でも反応温度が低い場合には o-キシレンの生成が多く、反応温度を上げるにつれて p-キシレンの生成が増加し、さらに高温にすると m-キシレンの生成が顕著になる。以上ゼオライト触媒とこの反応に用いると、アルキル化と同時に引き起される生成キシレンの異性化を抑制してオルト・メタ・パラキシレンを選択性よく合成することができ、そして o-キシレンと p-キシレン生成の割合は触媒

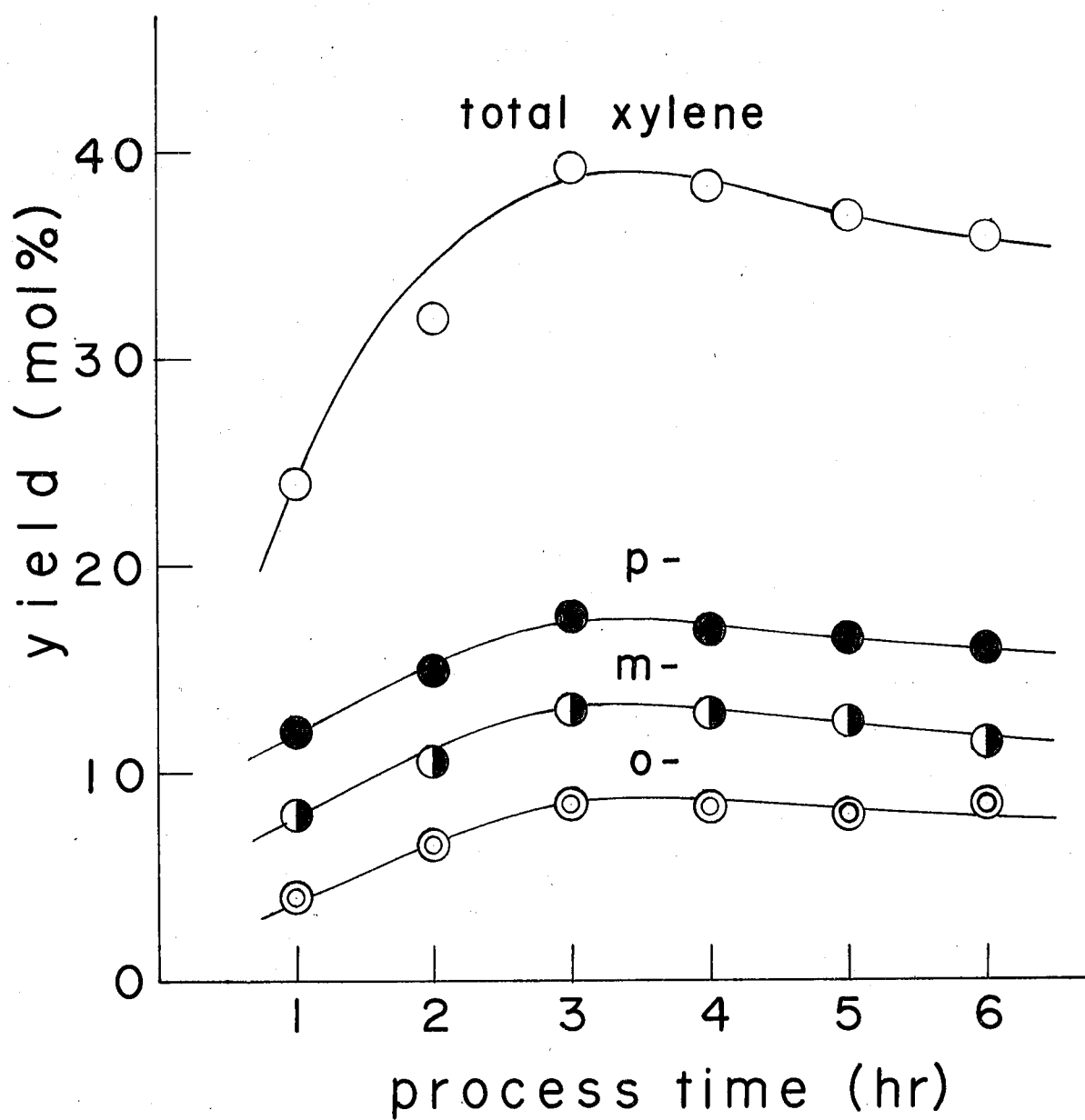


Fig. 2-7 Activity of CeY Catalyst

reaction conditions

temperature: 225 °C, W/F: 120 g·hr/mol,

toluene/methanol: 2.

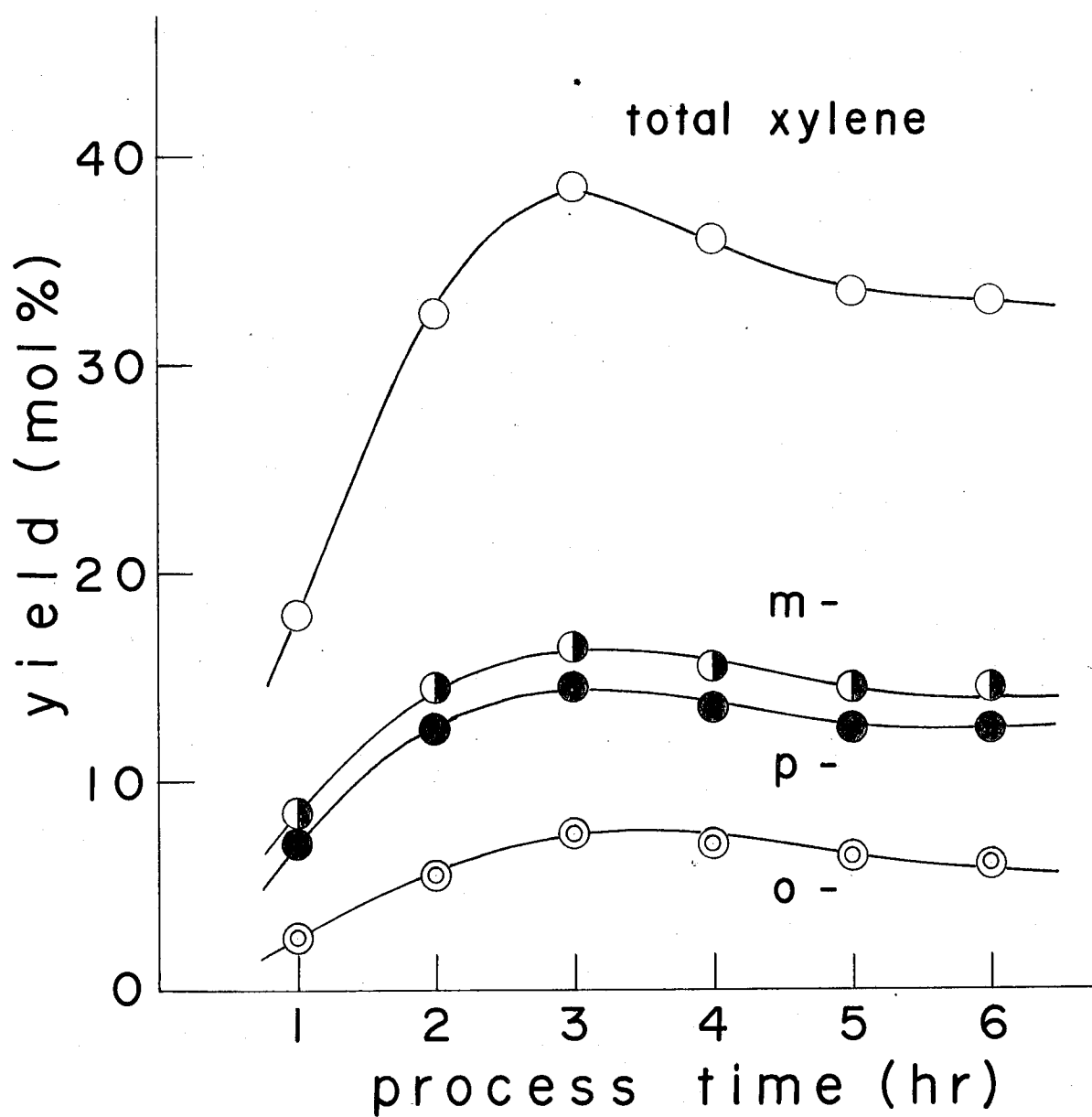


Fig. 2-8 Activity of CeY Catalyst

reaction conditions

temperature: 250 °C, W/F: 120 g·hr/mol,

toluene/methanol: 2.

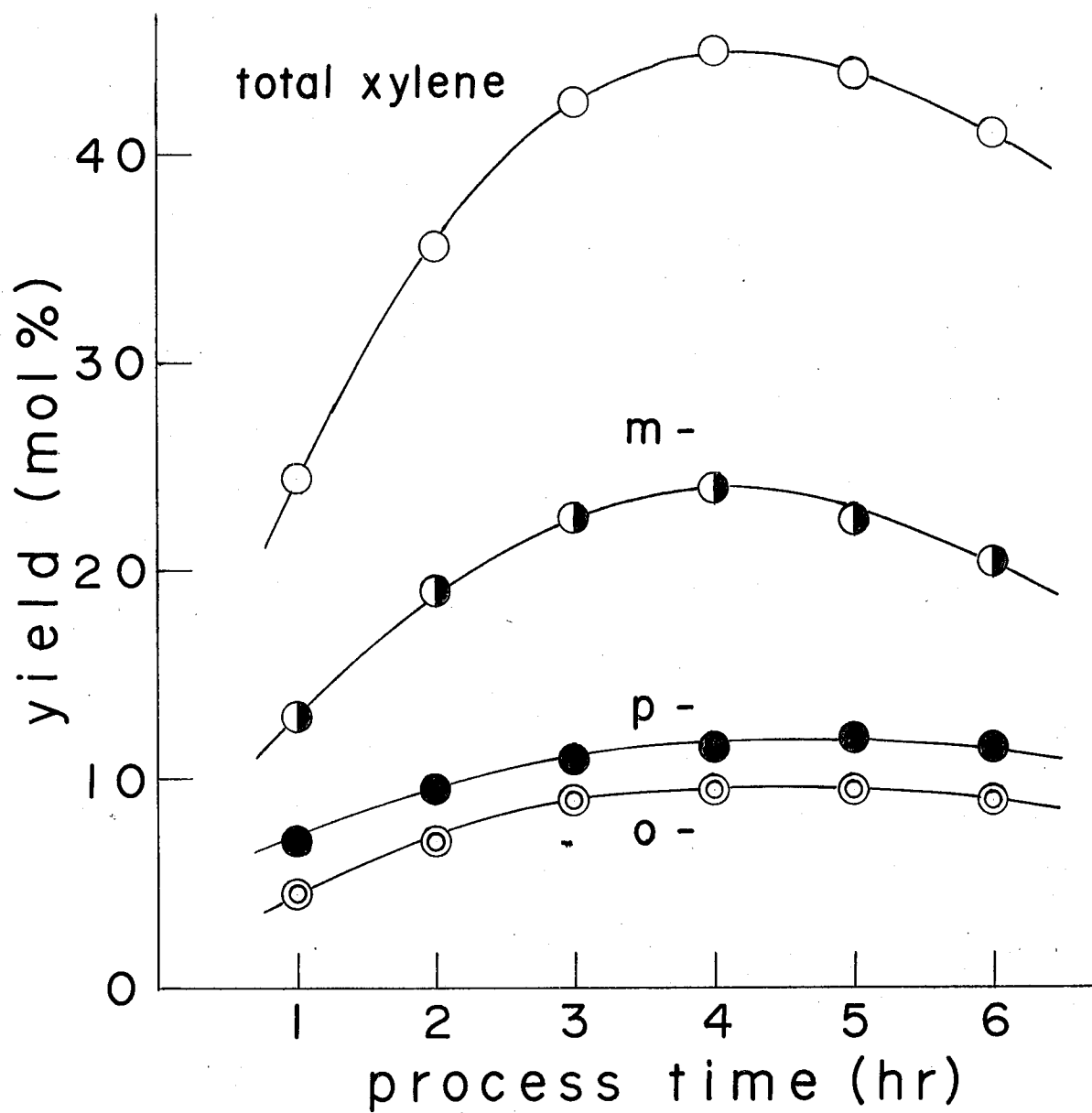


Fig. 2-9 Activity of CeY Catalyst

reaction conditions

temperature: 300 °C, W/F: 120 g·hr/mol,

toluene/methanol: 2.

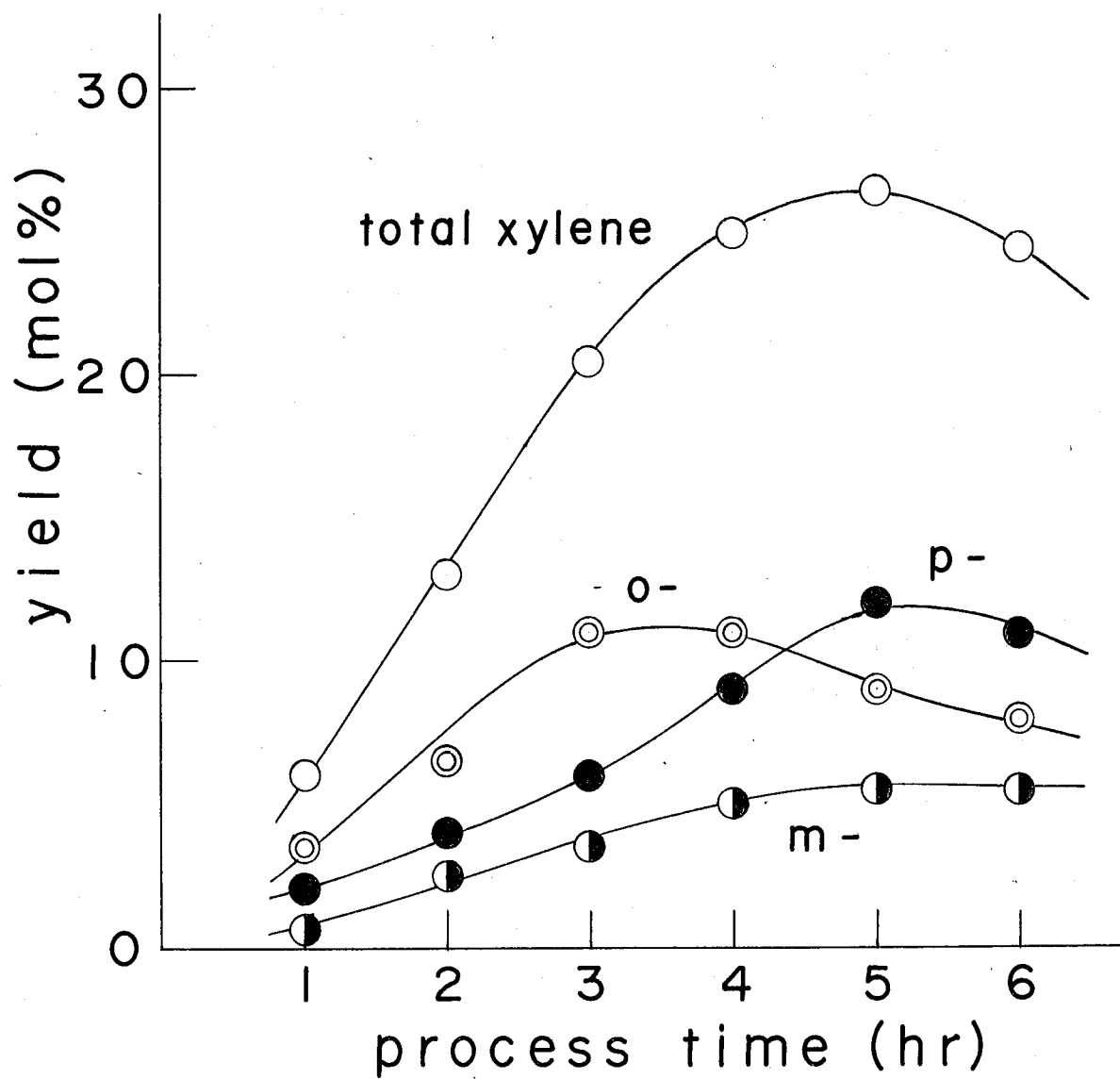


Fig. 2-10 Activity of NiY Catalyst

reaction conditions

temperature: 225 °C, W/F: 120 g·hr/mol,

toluene/methanol: 2.

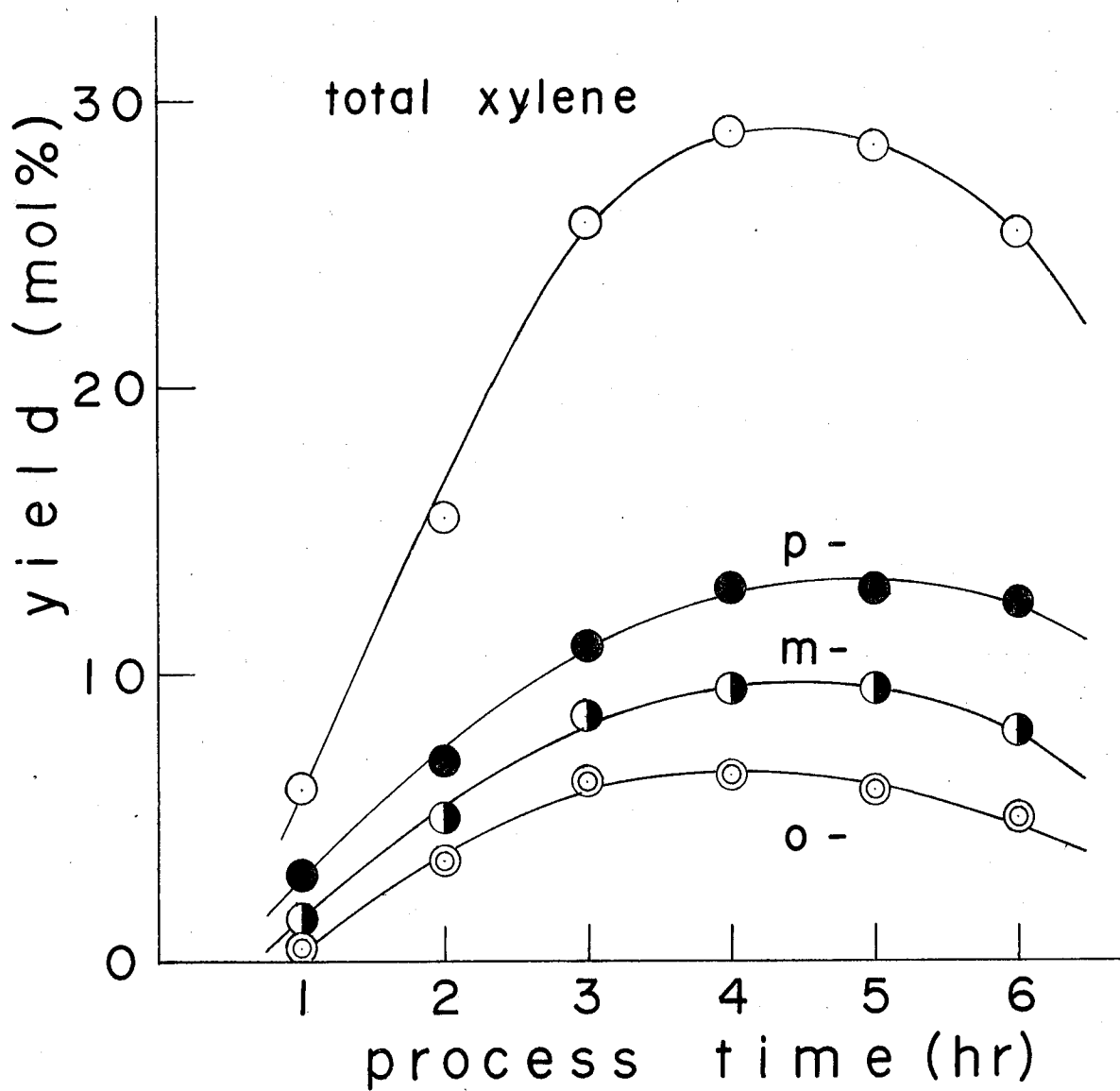


Fig. 2-11 Activity of NiY Catalyst

reaction conditions

temperature: 250 °C, W/F: 120 g·hr/mol,

toluene/methanol: 2.

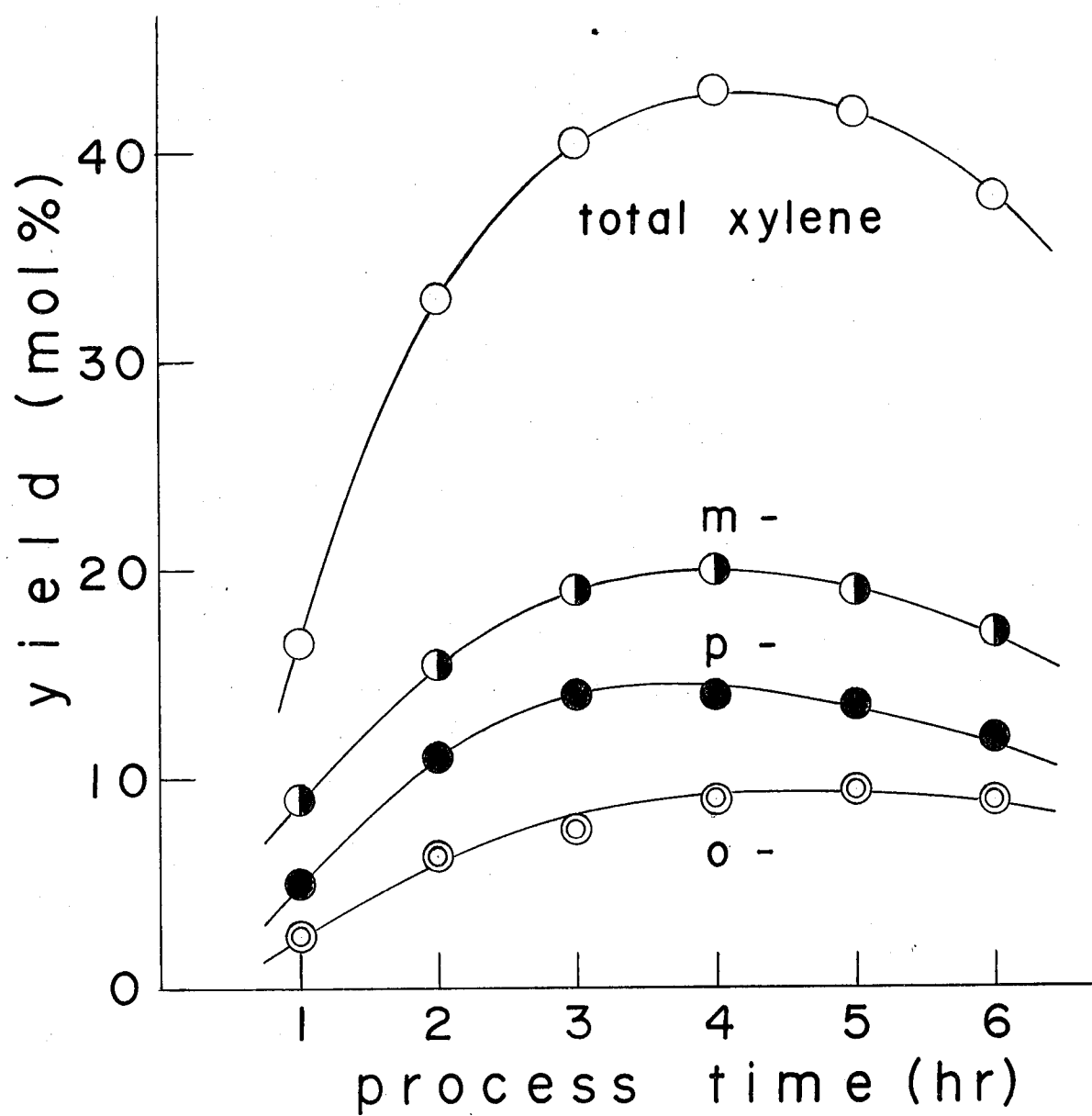


Fig. 2-12 Activity of NiY Catalyst

reaction conditions

temperature: 300 °C, W/F: 120 g·hr/mol,

toluene/methanol: 2.

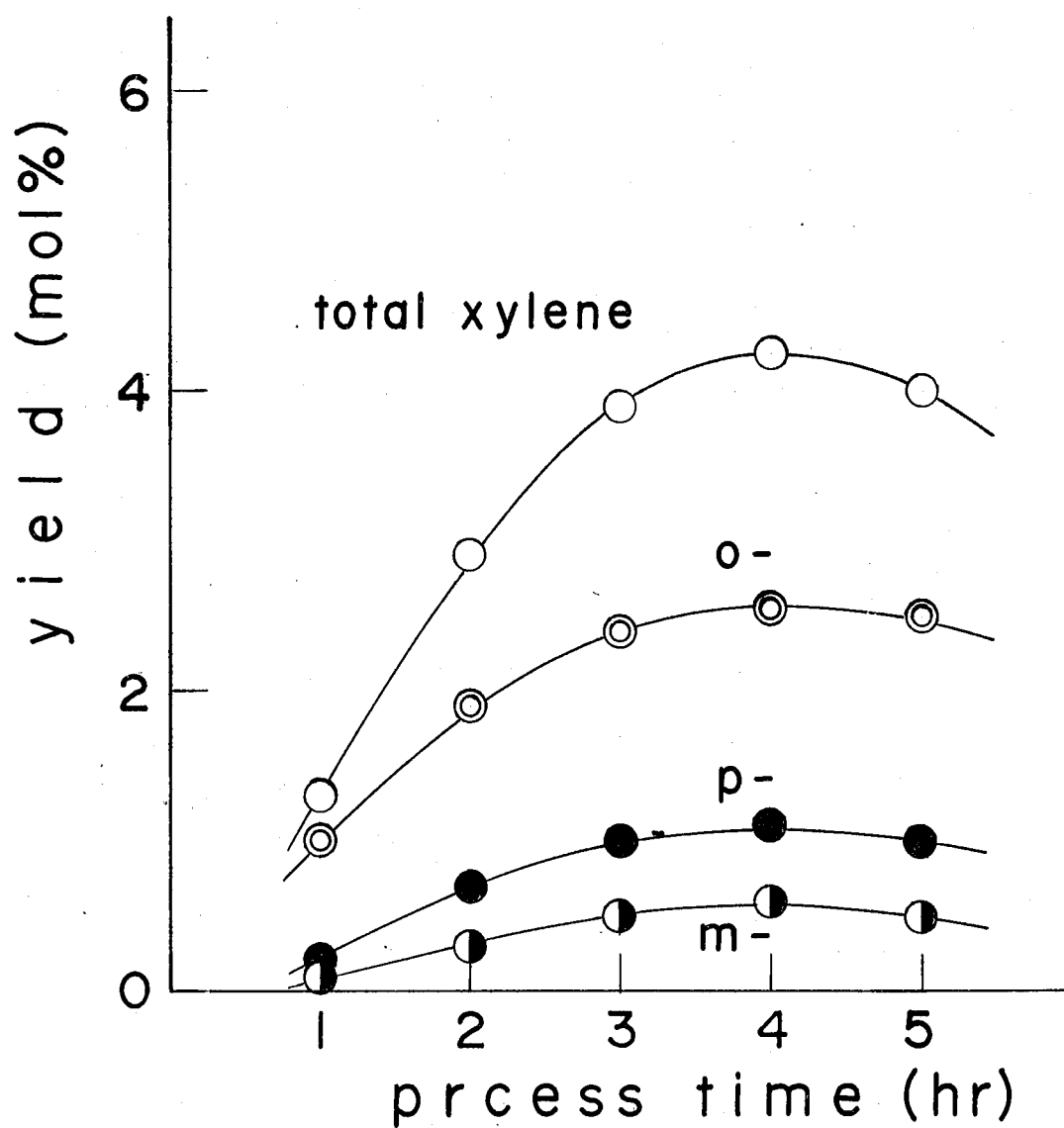


Fig. 2-13. Activity of SrY Catalyst

reaction conditions

temperature: 225 °C, W/F: 120 g·hr/mol,

toluene/methanol: 2.

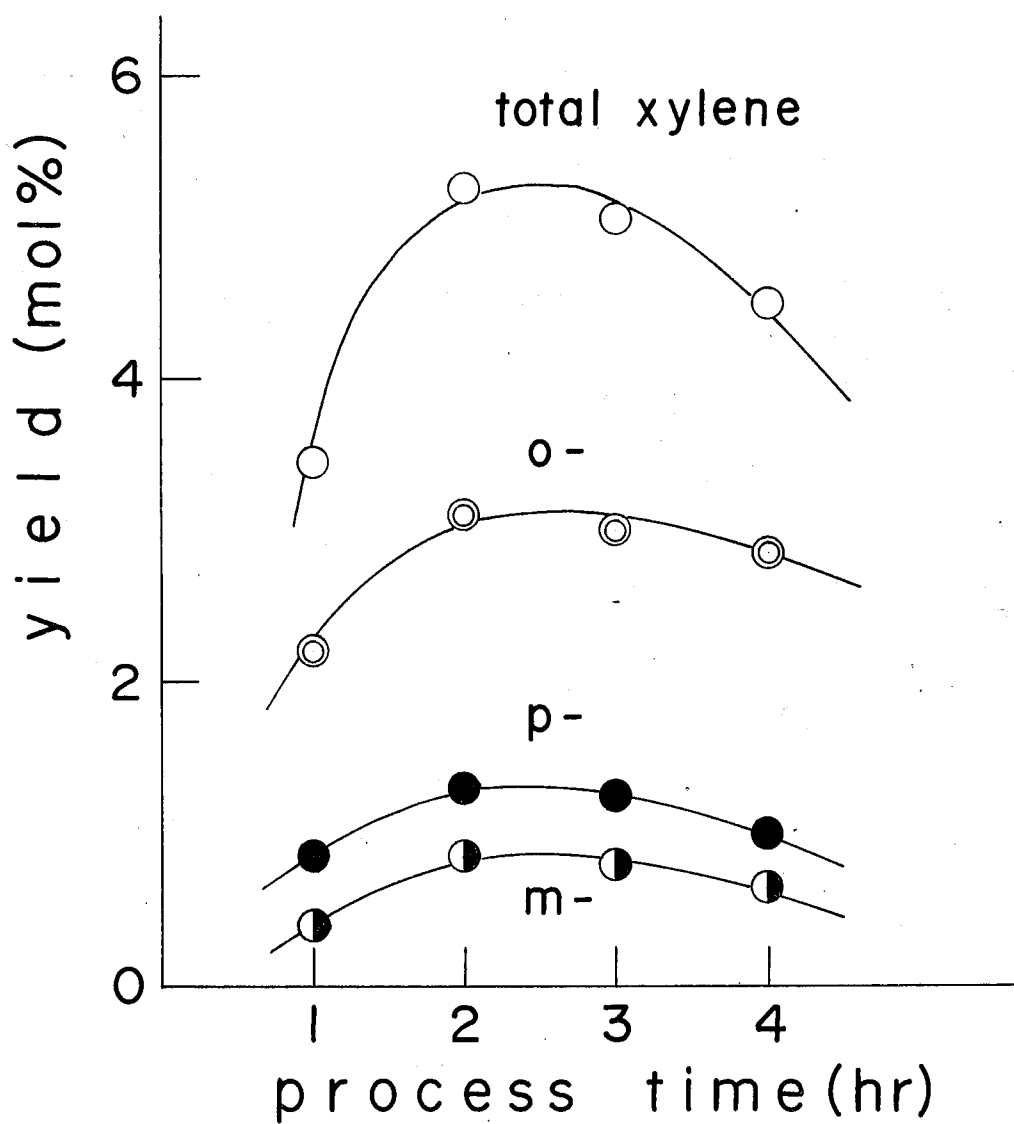


Fig. 2-14 Activity of SrY Catalyst

reaction conditions

temperature: 250 °C, W/F: 120 g·hr/mol,

toluene/methanol: 2.

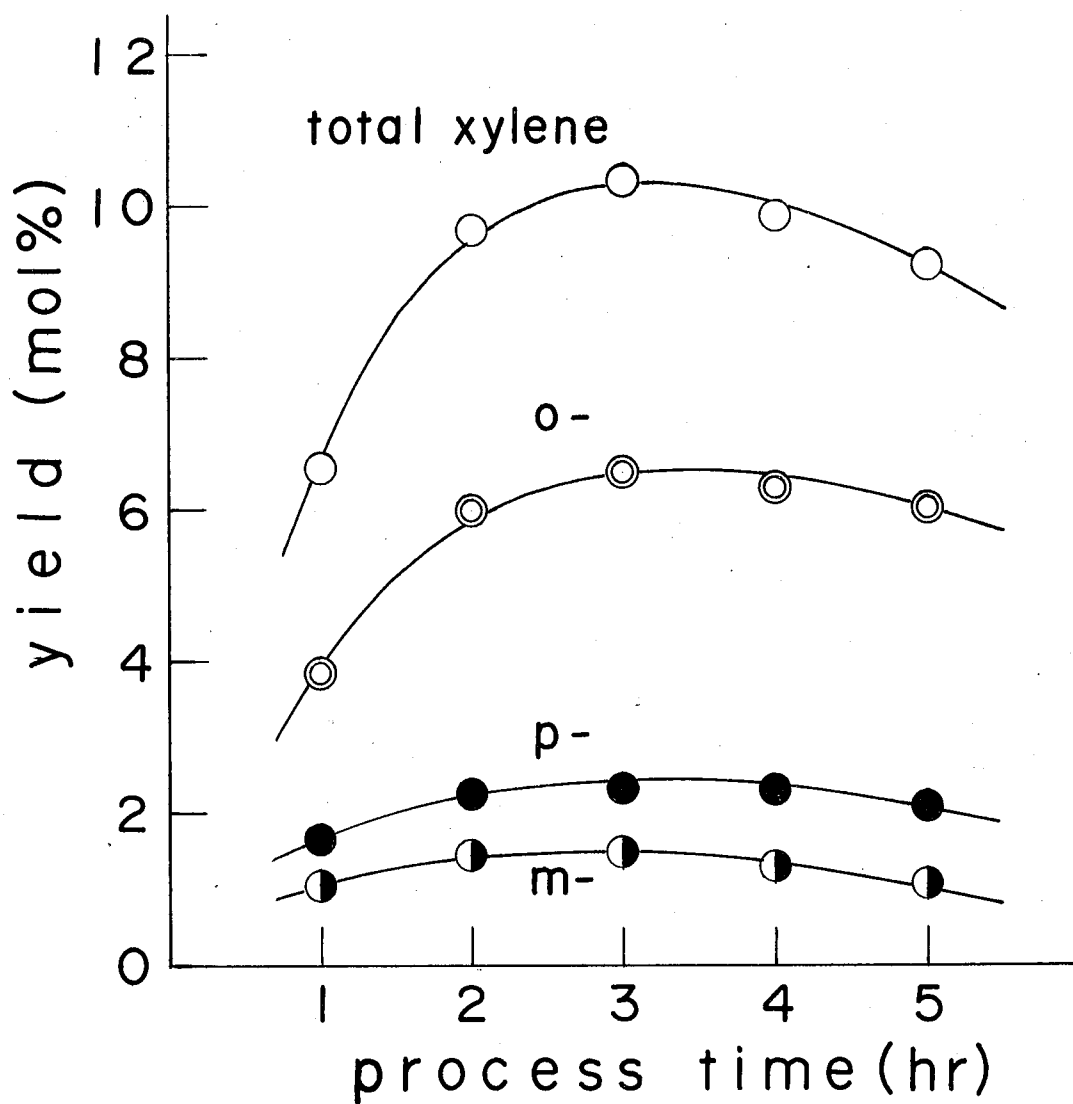


Fig. 2-15 Activity of SrY Catalyst

reaction conditions

temperature: 300 °C, W/F: 120 g·hr/mol,

toluene/methanol: 2.

のアルキル化活性 および 反応条件, 特にメタノール分圧と反応温度に強く依存する。ことが明らかになった。

2.3.3 合成モルテナイトの触媒活性

合成モルテナイトである Zeolon は X および Y などのフォージャサイトと異なり, その細孔は蜂の巣状とした孔路より成っている。またその組成中シリカ/アルミナの比が大きく, 耐酸, 耐熱性にすぐれているほか, アルミニウムの格子中における分布が少ないため, 四配位 Al の間隔が広くなり, 多価カチオンで交換した場合 には 電場の歪が大きくなり, 固体酸性の強度が大きくなる。ことが予想された。

反応温度 225°C , W/F 120 g.hr/mol , トルエン対メタノールのモル比 2 の条件下で 反応を行なったが, 金属カチオンで交換したモルテナイトは ほとんど活性がなく, 反応温度を 300°C に上昇させても わずかに 1~2% のキシレン収率を得たのみであった。一方 H^{+} 型 では キシレンの収率は大きく, その結果を表 2-4 に示す。

表 2-4 合成モルテナイト触媒のアルキル化活性

ゼオライト	反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	収率 (mol%)		キシレン異性体組成 (%)		
		ベンゼン	キシレン	p-	m-	o-
HZ	225	3.6	12.8	27.3	50.6	22.1
HZ	300	34.0	38.7	24.5	53.5	22.0

反応条件; W/F: 120 g.hr/mol , トルエン/メタノール: 2

この反応の特徴は、特に高温の場合、ベンゼンが多量に生成すること、生成キシレンの異性体組成はほぼ熱力学的平衡値と一致していることである。ベンゼン生成の原因には脱アルキル反応と原料トルエンの不均化反応が考えられる。そこでメタールの入らないトルエンだけをH₂触媒に導入した所、キシレンとベンゼンがほぼ等量生成し、しかも生成したキシレン異性体の組成は熱力学的平衡に近い値を示した。この結果ベンゼンの生成は脱アルキル反応ではなく原料トルエンの不均化反応に主原因があると結論した。このようにH₂触媒ではメタールはすみやかに分解あるいは二分子脱炭素縮合により、アルキル化を起す前に消費されてしまうため、トルエンはアルキル化よりもむしろ不均化反応によりキシレンを生成していると思われる。

もう一つのこの反応における特徴的な点は、触媒活性が経時的に急激に低下してしまうことである。これはモルテナイトが、その構造上蜂の巣状の孔路を細孔としていたため、その入口がコーク等により塞がれると、反応物質が孔路内に進入できず、孔路内部の活性点は有効に使用されない。ゆえにモルテナイトはフォージャサイトと比べてもその活性劣化は非常に大きくなる。金属カチオンで交換したモルテナイトが、アルキル化に対して小さな触媒活性しか示さないのも同じような原因が考えられる。すなわち、交換した金属カチオン（イオン半径1Å程度）が孔路中に

突出して、原料であるトルエンの進入を妨害し、そのために孔路内部の活性点が無効に使われないためであると考えられる。この点に関しては第5章で詳述する。

2.3.4 p-キシレン生成の選択性

ゼオライト触媒を用いたメタールによるトルエンのアルキル化反応において、反応条件を適当に選ぶことにより、生成するキシレン異性体中 p-キシレンを 50% 以上にすることが可能であるという結果を得た。そこで次にこの p-キシレン生成の選択性について検討を加えた。

a) 生成キシレンの異性化

生成キシレンの異性体組成に直接影響を与えるものとしては、生成したキシレンの逐次的な異性化反応が考えられる。

そこで本研究でのアルキル化反応における典型的な反応条件である、温度 225°C, W/F 120 g/hr/mol の条件下で、p-キシレンおよび o-キシレンの異性化反応を行なった。結果を表 2-5 に示す。なお比較に用いたシリカ・アルミナ触媒の場合は、反応温度 225°C における MnY と同程度のキシレン収率を示す反応条件、すなわち反応温度 450°C, W/F 120 g/hr/mol における結果を示した。アルキル化反応にも高い活性を示す CeY および LaY 以外のゼオライト触媒では異性化によるキシレンの転化率は非常に少ないことがわかる。

表 2-5 各種カチオン交換セオライトによるキシレンの
異性化反応

触 媒	キシレン異性体組成 (%)					
	p-キシレン異性化			o-キシレン異性化		
	p-	m-	o-	p-	m-	o-
HY	94.1	3.5	2.4	0.5	1.5	98.0
CEY	81.8	12.4	5.8	0.5	5.5	94.0
LAY	80.3	13.2	6.5	0.6	5.8	93.6
NIY	96.5	2.6	0.9	0.6	0.7	98.7
MNY	98.1	1.6	0.3	0.2	0.3	99.5
*シリカ・アルミナ	55.5	37.8	6.7	5.6	27.3	67.1

反応条件; 温度: 225°C, W/F: 120 g.hr/mol

* 反応温度: 450°C

このおにセオライト触媒ではキシレン異性化が進行する温度はアルキル化よりも高い温度である。これはセオライト触媒の活性点の大部分を占める細孔内の活性点付近は三次元的に狭い空間であるため、メチル基の移動に立体的な障害が起り、キシレンの異性化反応においては、広い空間におけるよりも大きな活性化エネルギーを必要とするためと思われる。一オシリカ・アルミナ触媒では、1/3以上のキシレンが異性化しており、アルキル化活性を示す反応条件の領域と、異性化活性を示す領域とが重なり合っていることを示している。また同じ反応条件下ではp-キ

シレンは o -キシレンに比較して異性化しやすい。これらのことから生成キシレンの逐次的な異性化は p -キシレンが多量に生成してくる現象に寄与する要因とはならないことが明らかになった。

b) カチオン交換率

ゼオライトはカチオンの交換率を変えることにより、交換カチオンに起因する活性点の数を変化させることができる。故にカチオン交換率の変化がキシレン生成、特に p -キシレン生成にどのような影響をおよぼすか検討した。表 2-6 に HY ゼオライトの場合と、そして表 2-7 に MnY ゼオライトの場合を示す。

表 2-6 HY ゼオライトの交換率による影響

交換率 (%)	キシレン収率 (mol%)				キシレン異性体組成 (%)		
	p -	m -	o -	合計	p -	m -	o -
31.5	1.5	1.0	5.0	7.5	19.7	13.6	66.7
48.6	9.0	3.5	4.5	17.0	52.9	20.4	26.7
62.9	11.3	6.0	5.6	22.9	49.4	26.2	24.4
76.2	12.4	7.0	5.6	25.0	49.7	27.8	22.5
82.5	14.7	7.7	6.5	28.9	51.0	26.7	22.3

反応条件：温度：225℃， W/F ：120 g_{cat}/mol， H_2 イン/（ g ） H_2 ：2
いずれの場合も交換率と各キシレン異性体の収率とは相関性がある。しかしながらカチオンの交換率，すなわち活性点の数，さらに言い換えれば固体酸量に直接的影響を受けするのは主に p -キシレン および m -キシレンの生成であり，

o-キシレンの生成は ある一定の交換率 以上では 交換率による影響は小さい。 すなわち o-キシレンの生成は 触媒 酸量とは密接な関係にない と予想 できる。

表 2-7 MnY ゼオライトの 交換率 による 影響

交換率 (%)	キシレン 収率 (mol %)				キシレン 異性体 組成 (%)		
	p-	m-	o-	合計	p-	m-	o-
60.3	4.9	2.6	5.7	13.2	36.9	19.6	43.5
68.4	7.7	4.0	6.0	17.7	43.5	22.7	33.8
72.7	9.8	4.8	6.5	21.1	46.6	22.7	30.7
93.4	10.1	5.2	7.2	22.5	44.7	23.3	32.0

反応条件； 温度：225℃， W/F：120 g_{cat}/mol， トルエン/メタノール：2

o-キシレンの生成が 触媒 酸性度 と 密接な関係にないことは、表 2-3 に示した 各種 金属 Y ゼオライト 触媒 による キシレンの生成において、 p- および m-キシレンの収率は 交換金属の種類に 敏感に 対応して 増減 しているが、 o-キシレンの収率は、非常に低いアルキル化活性しか示さない SrY, BaY, LiYを除いて、交換金属によらず 5.5 から 8.7 % とほぼ 同程度の値を示すことから 明らかである。

c) 触媒 焼成 温度

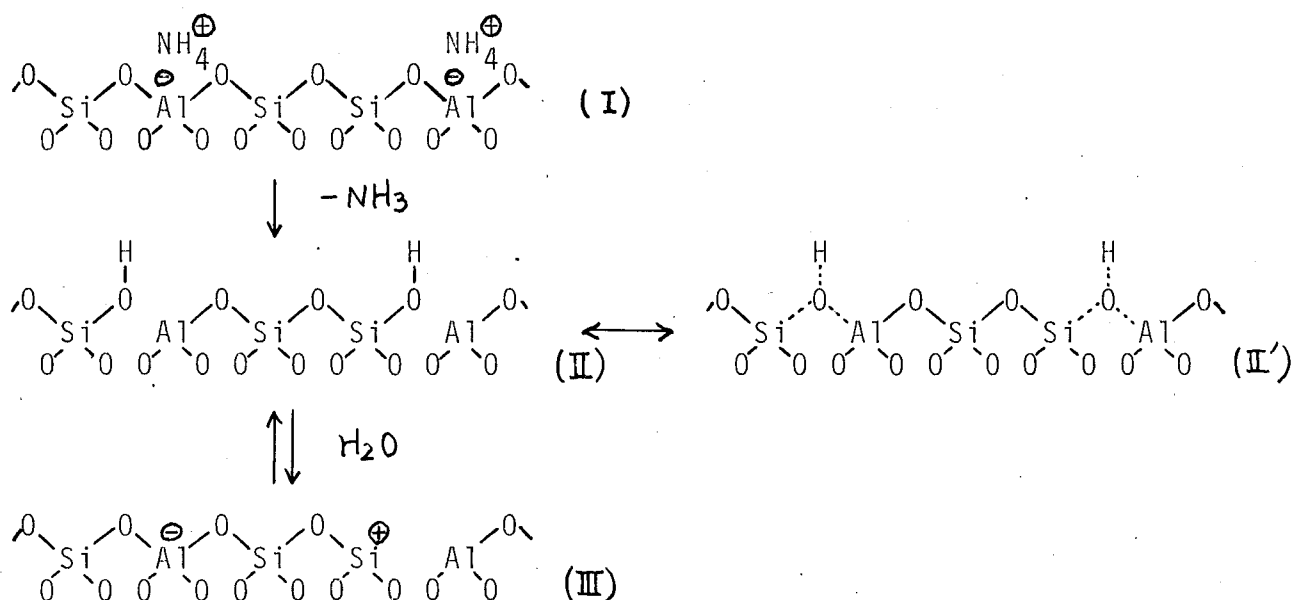
カチオン交換率の影響において、 p-キシレンの生成は 触媒 酸量と 関係があると思われる。また 多羅間¹³⁾ は 他の 固体酸

触媒を用いたメタールによるトルエンのアルキル化反応において、有効な触媒酸点とは $pK_a + 1.5$ 以上の強さを持つ Brønsted 酸点であると推定している。

ゼオライトは焼成することにより交換カチオンの水和水またはアンモニアが脱離して Brønsted 酸性を呈し、さらに焼成すると Brønsted 酸は Lewis 酸へと転化する。このように焼成により生成した Lewis 酸に水を加えると再び Brønsted 酸へと転化する。この性質を利用して、 p -キシレン生成にはどちらの酸点がよく有効であるかを検討した。

1) NH_4Y ゼオライト

NH_4Y ゼオライトは焼成することにより、脱アミノ化により Brønsted 酸点 (II 或 II'), そしてさらに脱水して Lewis 酸点 (III) を形成することから Hall⁽¹⁴⁾ および Ward⁽¹⁵⁾ により示されている。



固体酸触媒の Brønsted 酸点 および Lewis 酸点 の測定法の一つに

ピリジンを化学吸着させ、各酸点との相互作用を赤外吸収
 スペクトルで測定する方法¹⁷⁾がある。すなわちピリジンとBrönsted
 酸点との相互作用の吸収は 1545 cm^{-1} 付近に、そして Lewis 酸
 点との相互作用の吸収は 1450 cm^{-1} 付近にそれぞれあらわれる。
 この方法を用いて焼成温度による Brönsted 酸 および Lewis 酸
 の変化を測定した。各焼成温度での Brönsted 酸 および Lewis 酸
 の相対量を図 2-16 に示す。これは Ward¹⁶⁾ の測定結果とほぼ
 一致している。一方焼成温度を 300 から 700°C まで変化させた NH_4
 Y 触媒によるアルキル化反応の経時変化を図 2-17 ~ 21 に示す。
 o-キシレンの収率は焼成温度によらずほぼ一定に 5% 程度
 の値を示すが、p- および m-キシレンの収率は焼成温度により
 大きく変化する。すなわち焼成温度が $400 \sim 600^{\circ}\text{C}$ の範囲
 では p- および m-キシレン収率の変化はほとんど認められない
 が、低温側の 300°C および高温側の 700°C では p- および
 m-キシレン収率はいずれも減少している。各キシレン異性体収
 率の経時変化を見ると、 $300, 600, 700^{\circ}\text{C}$ の各焼成温度の場合
 には、反応初期は o-キシレン収率が p-キシレン収率以上にな
 っている。この両異性体の収率の関係は流通時間と共に
 変化して、やがて p-キシレン収率は o-キシレン収率を上回る
 ようになる。p-キシレン収率が o-キシレン収率以上になるのに
 要する流通時間と触媒焼成温度との関係を示したのが

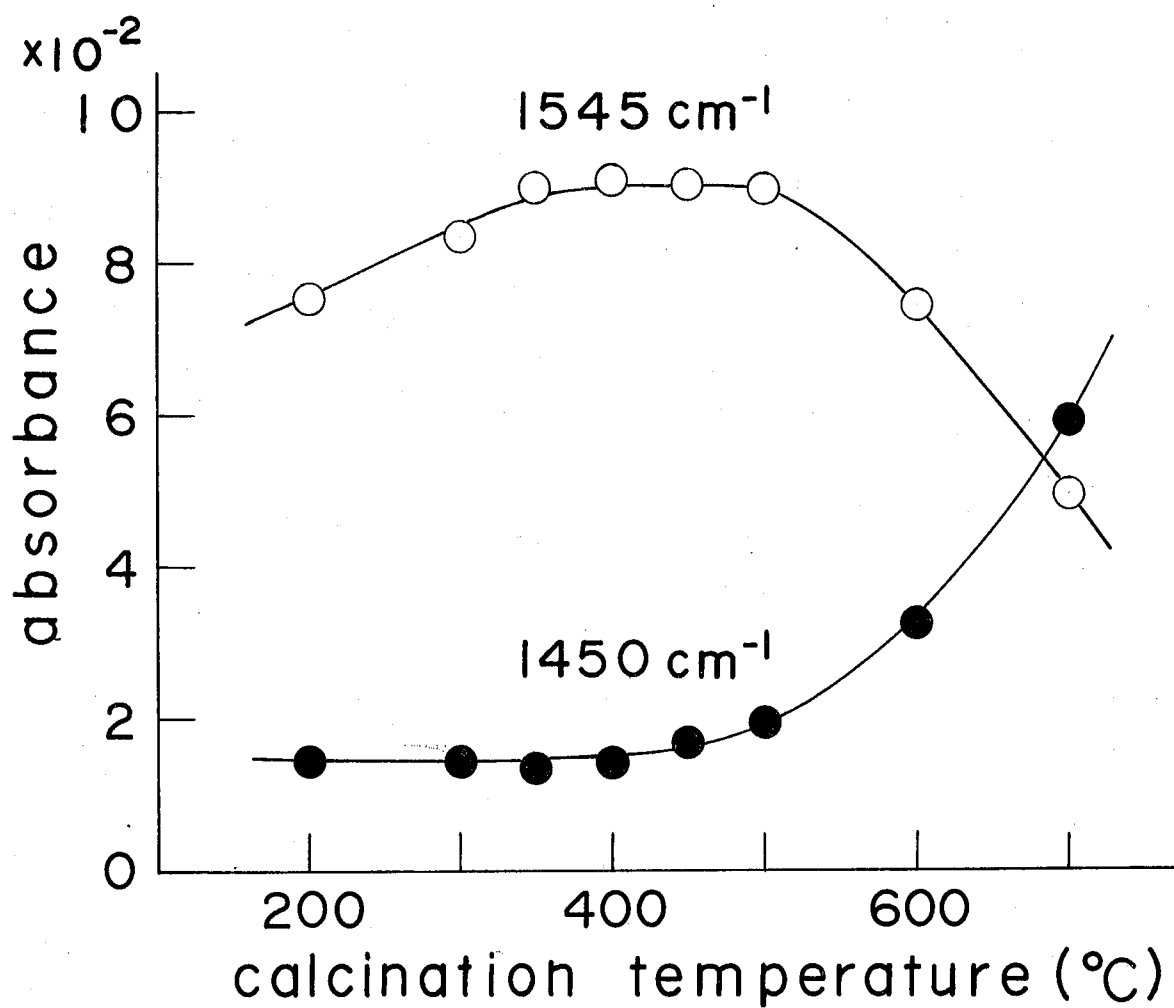


Fig. 2-16 Absorbance of Pyridine Chemisorbed on NH_4Y
 Calcined at Various Temperature
 conditions of pyridine adsorption
 temperature: 100 °C, vapour pressure: 15 mmHg,
 time: 30 min., evacuated at 200 °C for 1 hr.

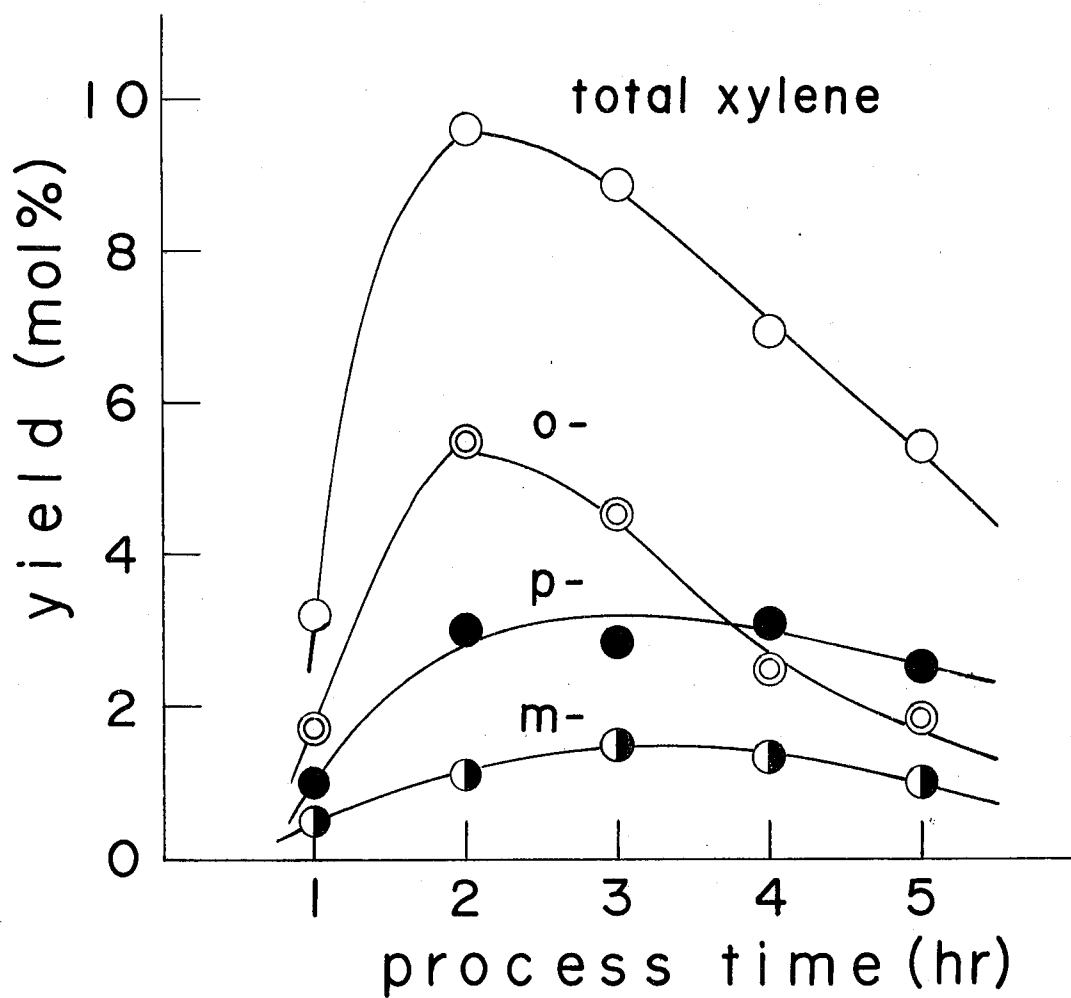


Fig. 2-17 Activity of NH_4Y Catalyst Calcined at 300°C
reaction conditions
temperature: 225°C , W/F: 120 g.hr/mol,
toluene/methanol: 2.

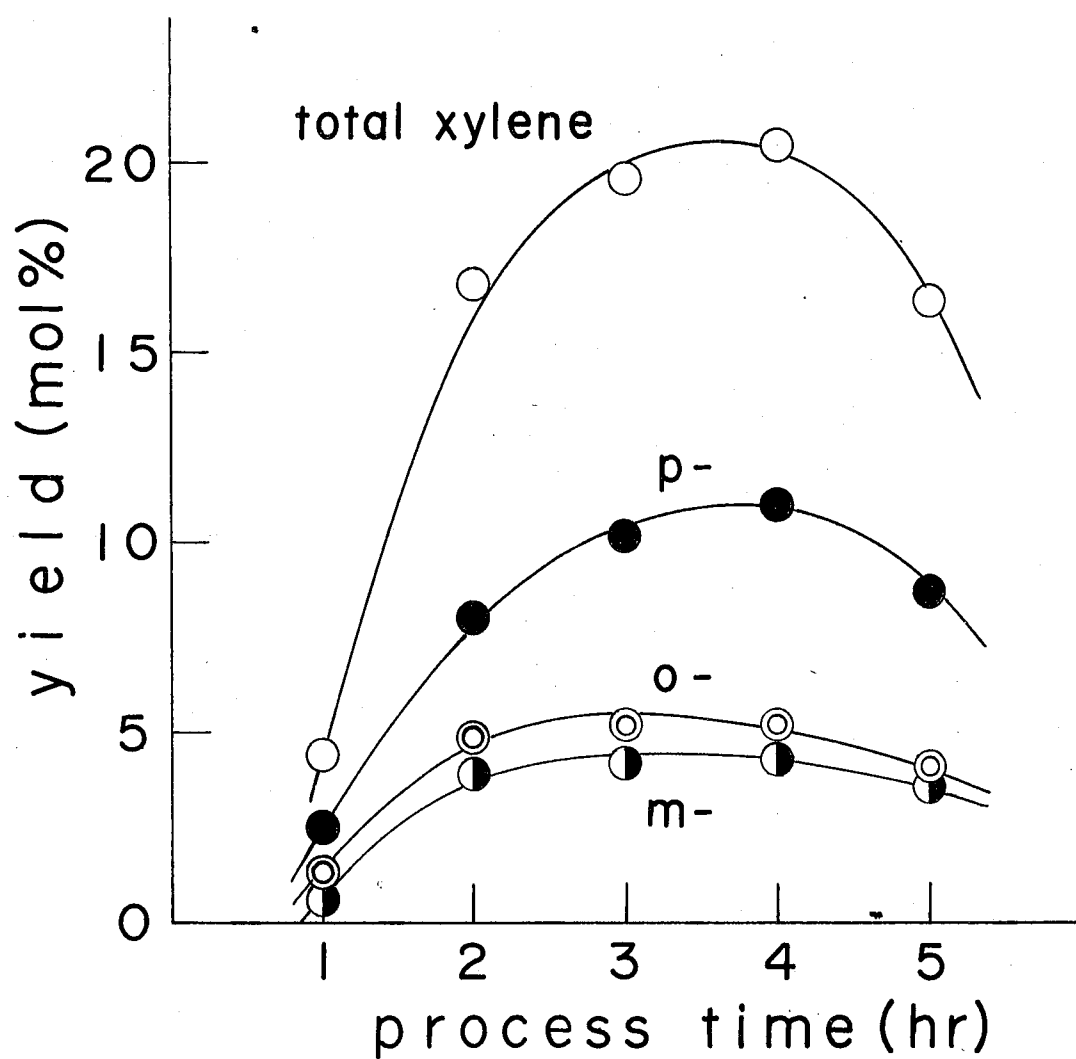


Fig. 2-18 Activity of NH_4Y Catalyst Calcined at 400 °C
 reaction conditions
 temperature: 225 °C, W/F: 120 g·hr/mol,
 toluene/methanol: 2.

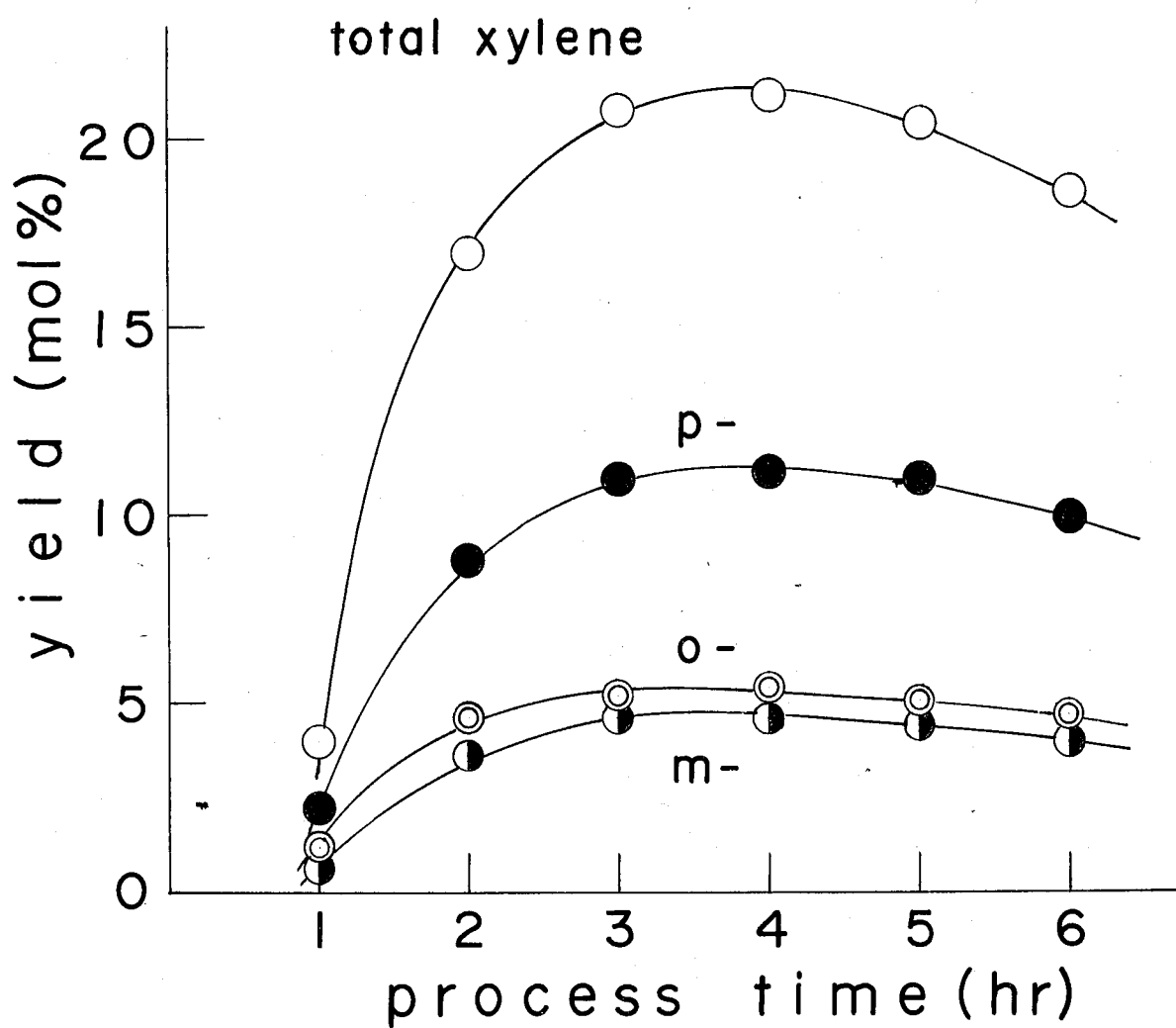


Fig. 2-19 Activity of NH_4Y Catalyst Calcined at 500 °C
 reaction conditions
 temperature: 225 °C, W/F: 120·g hr/mol,
 toluene/methanol: 2.

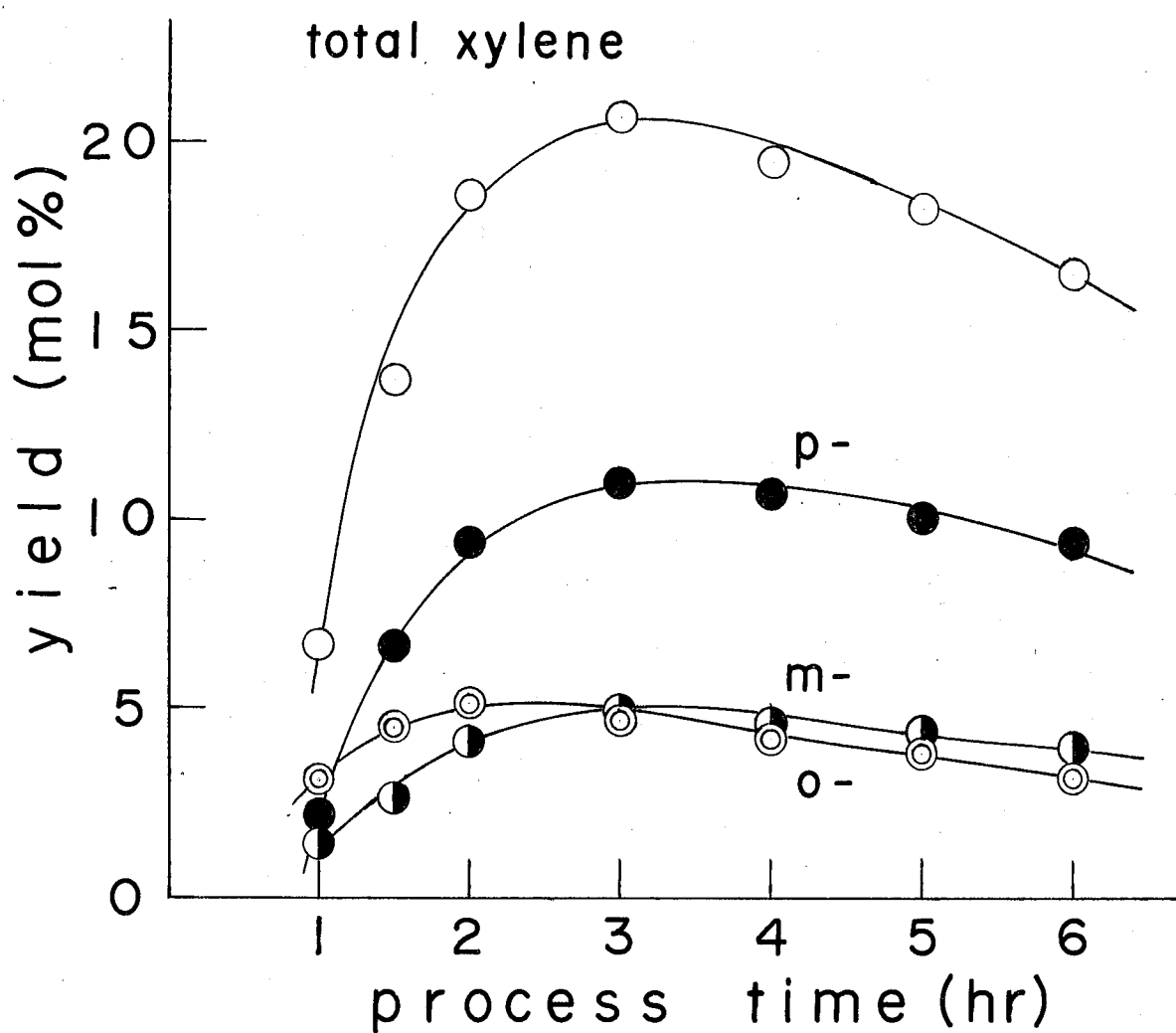


Fig. 2-20 Activity of NH_4Y Catalyst Calcined at 600 °C
 reaction conditions
 temperature: 225 °C, W/F: 120 g·hr/mol,
 toluene/methanol: 2.

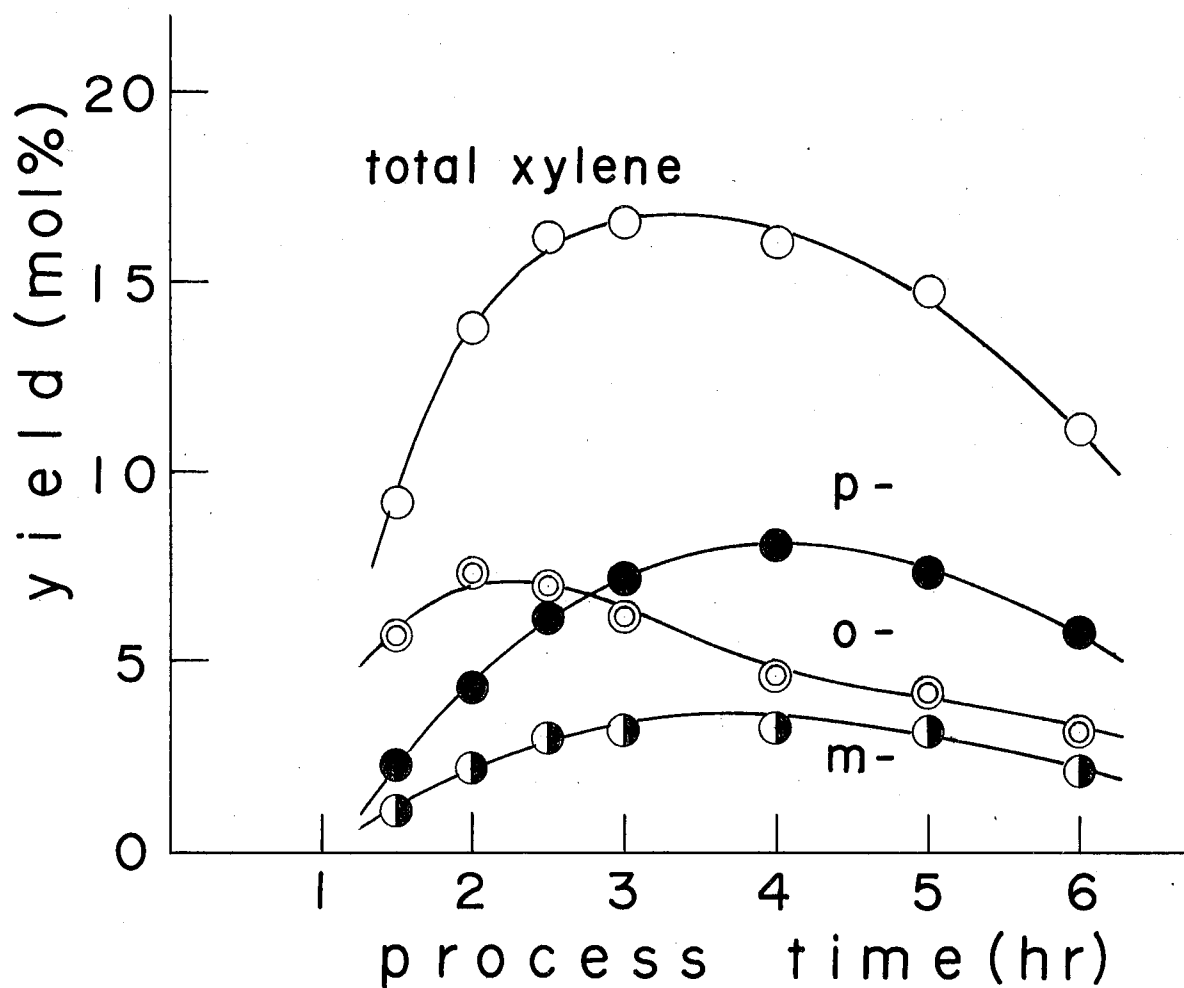


Fig. 2-21 Activity of NH_4Y Catalyst Calcined at 700 °C
 reaction conditions
 temperature: 225 °C, W/F: 120 g·hr/mol,
 toluene/methanol: 2.

図2-22で、これは触媒の Brönsted 酸量と焼成温度との関係 (図2-16) と類似した形になる。さらに一度 700°C で焼成した NH_4Y を室温で水蒸気と接触させ、再び 500°C で焼成した触媒 (図2-23) は、高温焼成という前処理なしの 500°C 焼成 NH_4Y (図2-19) と類似の結果を与える。このように高温焼成して触媒活性が低下したゼオライトに水を添加すると活性が回復するという報告は Benesi⁽¹⁸⁾ によってもなされており、水の添加により Brönsted 酸量が増加することは服部ら⁽¹⁹⁾ により、ヒリジン吸着の赤外吸収スペクトル法で確かめられている。

300°C という低い焼成温度では吸着水が十分に脱離せず、この水が Brönsted 酸点と反応物質との直接の接触を妨げているために、触媒活性が小さいものと思われる。過剰の水が触媒活性を低下させることは、 500°C 焼成 NH_4Y を触媒に用いた時、少量の水を共存させると p-キシレンの収率は低下して o-キシレンの収率以下になってしまうが、反応途中で水の導入をやめると、p-キシレンの収率が増加していく事実で確かめられる。

一方高温で焼成した NH_4Y では、メタールによるトルエンのアルキル化反応で副生する水により、Lewis 酸点は次第に Brönsted 酸点へと移行し、それにつれて p-キシレンの収率が増加すると考えられる。これにより焼成温度を $500, 600, 700^{\circ}\text{C}$ と上げるとつれて、p-キシレンおよびキシレン全体の収率が極大値を示すに至

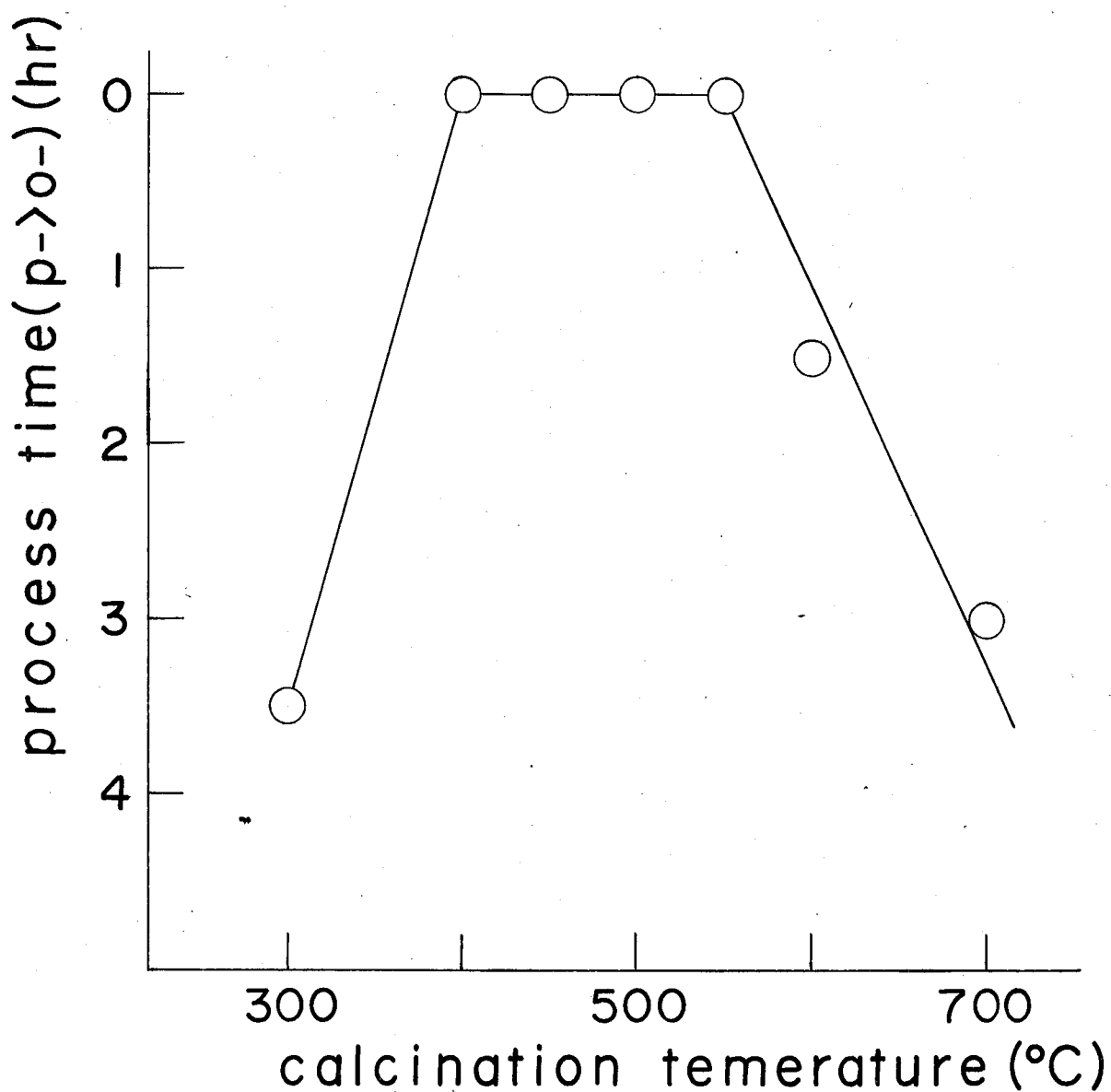


Fig. 2-22 Relation of Calcination Temperature and the Process Time at Which para Xylene Goes over ortho Xylene reaction conditions

catalyst: NH_4Y , temperature: 225 °C, W/F: 120 g·hr/mol, toluene/methanol: 2.

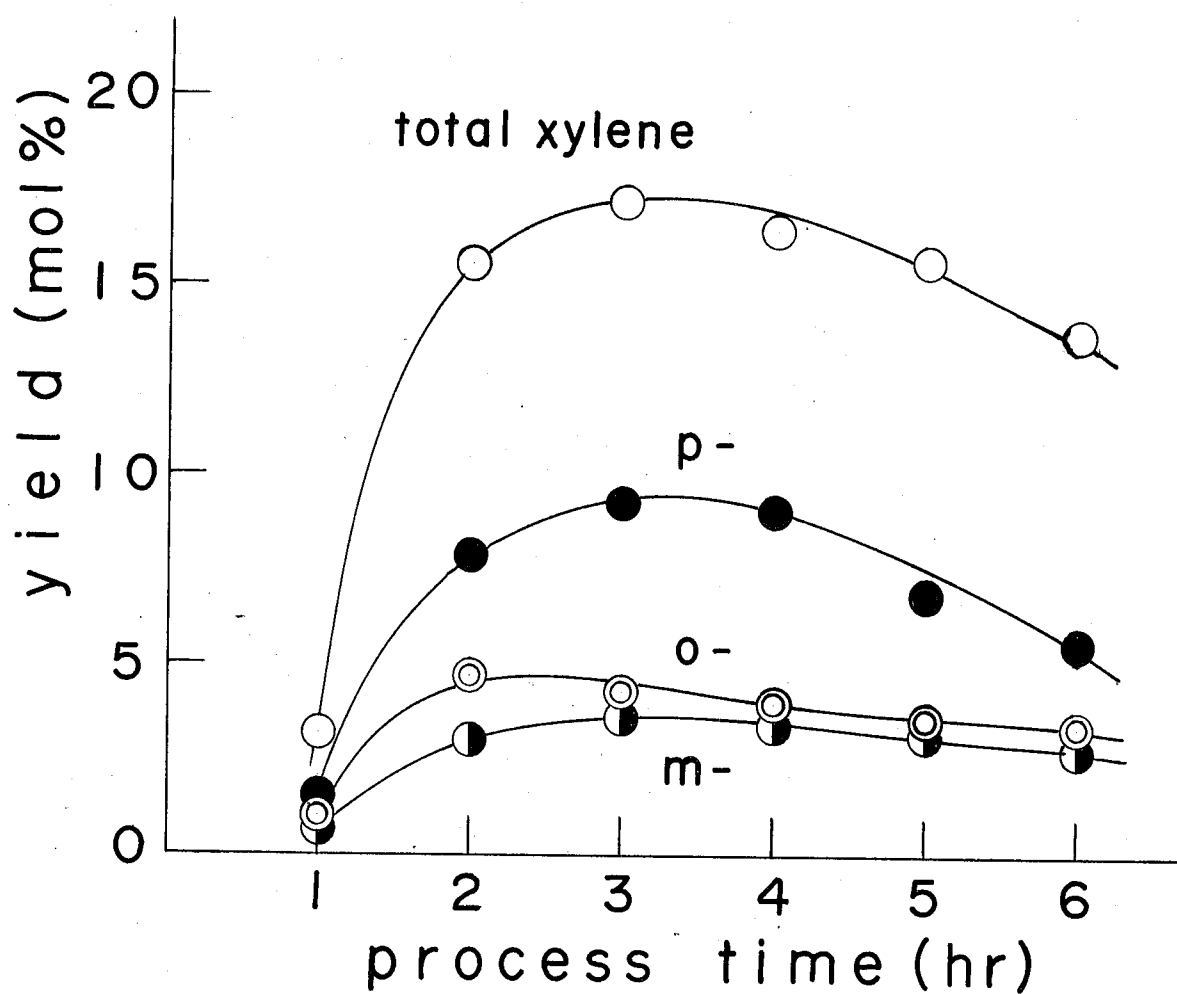


Fig. 2-23 Activity of NH_4Y Recalcined at 500 °C after being Calcined at 700 °C and Exposed to Water Vapour at Room Temperature

reaction conditions

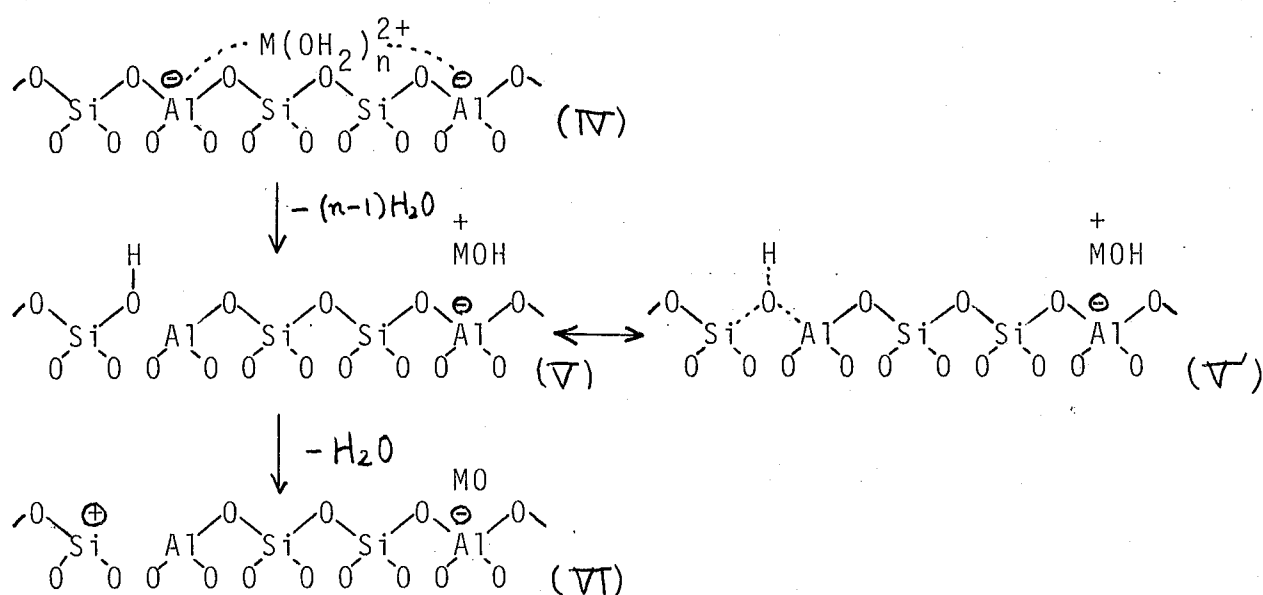
temperature: 225 °C, W/F: 120 g·hr/mol,

toluene/methanol: 2.

する流通時間が長くなるといふ現象をも説明できる。

ii) 金属 Y ゼオライト

金属カチオンで交換したゼオライトは焼成することにより、金属カチオンに水和した水が一部除去されると同時に一部は分極して Brönsted 酸点 (V, Ⅴ') を形成し、さらに焼成すると再び水が取れて Lewis 酸点 (VI) と作ると考えられている^{20,21)}。



吸着セリジンの赤外吸収スペクトルより測定した結果によると、 MnY ゼオライトでは $700^\circ C$ で焼成すると 1545 cm^{-1} の Brönsted 酸との相互作用を示す吸収が減少することから、高温焼成により Brönsted 酸から Lewis 酸への移行が起っているらしい。

しかしながら MnY および CdY を各温度で焼成して触媒に用いた結果 (表 2-8 および 9), 焼成温度が $300^\circ C$ 以上では、キシレン全体の収率および各キシレン異性体の収率共に焼成温度によらず一定となる。

表 2-8 MnYゼオライトの焼成温度の影響

焼成温度 (°C)	キシレン収率 (mol%)				キシレン異性体組成(%)		
	p-	m-	o-	合計	p-	m-	o-
225	5.9	2.8	5.3	14.0	42.0	19.8	38.2
250	6.5	3.1	5.3	14.9	43.7	20.7	35.6
300	8.3	3.9	6.5	18.7	44.2	20.7	35.1
400	8.4	4.2	7.6	20.2	41.6	20.9	37.5
500	8.1	4.3	7.4	19.8	41.1	21.5	37.4
600	8.9	4.6	6.4	19.9	44.6	23.4	32.0

反応条件； 温度：225°C， W/F：120 g.hr/mol， H₂エ_n/メ_tル：2

表 2-9 CdYゼオライトの焼成温度の影響

焼成温度 (°C)	キシレン収率 (mol%)				キシレン異性体組成(%)		
	p-	m-	o-	合計	p-	m-	o-
300	13.1	7.3	6.5	26.9	48.5	27.3	24.2
400	12.6	6.9	7.1	26.6	47.5	26.0	26.5
500	12.6	7.1	6.8	26.5	47.7	26.7	25.6
600	12.6	7.4	5.8	25.8	48.9	28.5	22.6
700	12.1	7.5	5.8	25.4	47.6	29.4	23.0
800	12.8	8.2	5.8	26.8	47.7	30.5	21.8

反応条件； 温度：300°C， W/F：120 g.hr/mol， H₂エ_n/メ_tル：2

この結果は NH₄Y ゼオライトに比較して金属 Y ゼオライトでは Lewis 酸から Brönsted 酸への変化速度が非常に速く，副生する水より Lewis 酸は直ちに Brönsted 酸へと転化して，p- および

m-キシレンの生成に寄与していると考えられる。通常金属カチオンは水により水和されやすいことから、水と強い親和力を持っている。そこで Lewis 酸点が単独で存在している場合よりも、近くに金属カチオンが存在している場合の方が、水を引きつけやすく、金属 Y セオライトでは Lewis 酸から Brønsted 酸への転化が速いものと思われる。

d) 塩化水素添加

カルボニウムイオン機構による反応に対して触媒活性が低い NaY などのセオライトに、塩化水素を添加すると Brønsted 酸性が増加し、触媒活性も大幅に上昇することが認められている。²²⁾ 前項で p- および m-キシレン生成には主にセオライト触媒の Brønsted 酸性が寄与していることが判明したので、これをさらに確かめるために、種々のセオライト触媒を用いて、反応系内に塩化水素を導入した効果を検討した。その結果を塩化水素を加えない場合と比較して表 2-10 に示す。その結果、比較的アルキル化活性の低い MnY および低イオン交換率 NH₄Y 触媒では、塩化水素の添加により、特に p- および m-キシレンの収率が著しく増加し、キシレン全体の収率は大幅に増加している。しかしながら、アルキル化活性の高い高交換率 NH₄Y および LaY 触媒では、逆にキシレン各異性体の収率は減少してしまう。このような現象はベンゼンのプロピレンによるアルキル化反応において、

塩化フロパンを一部導入した場合、それまで大きなアルキル化活性を示していた CaY 触媒が、かえってフロピルベンゼン収率を低下させ、塩化フロパン導入前はフロピルベンゼンも低収率でしか得られなかった NaY 触媒のアルキル化活性が増大し、フロピルベンゼン収率では CaY 触媒以上になってしまう場合にもみられる。²³⁾

表 2-10 塩化水素添加効果

ゼオライト	イオン交換率 (%)	添加物	キシレン収率 (mol %)				キシレン異性体組成 (%)		
			p-	m-	o-	合計	p-	m-	o-
HY	48.6	無	9.0	3.5	4.5	17.0	52.9	20.4	26.7
HY	76.2	無	12.4	7.0	5.6	25.0	49.7	27.8	22.5
MNY	72.7	無	9.8	4.8	6.5	21.1	46.6	22.7	30.7
LAY	69.4	無	17.5	12.0	7.2	36.7	47.7	32.8	19.5
HY	48.6	HCl	14.6	8.2	6.4	29.2	50.1	28.1	21.8
HY	76.2	HCl	8.8	6.1	4.7	19.6	44.8	31.2	24.0
MNY	72.7	HCl	15.6	11.1	7.1	33.8	46.2	32.9	20.9
LAY	69.4	HCl	7.9	9.5	4.7	22.1	35.8	43.0	21.2

反応条件; 温度: 225°C , W/F : $120 \text{ g}\cdot\text{hr}/\text{mol}$, トリエン/タール: 2
 NH_4Y および LaY のアルキル化活性の低下は、ここで用いた程度の塩化水素添加では、Y 型ゼオライトの結晶構造は X 線的に変化が認められなかったことより、結晶構造破壊によるものではなく、むしろ塩化水素の添加によりさらに固体酸性

が強まったために、アルキル化剤であるメタノールの分解反応や脱水縮合によるジメチルエーテル生成反応などの副反応が一般に促進され、かえってアルキル化生成物が減少してしまった結果であると思われる。NH₄Y (交換率 48.6%) および MnY へ塩化水素を添加した時の経時変化とそれぞれ図 2-24 と 25 に示す。いずれも塩化水素の添加による p- および m- キシレンの収率が著しく増加していることがわかる。さらに MnY 触媒を用いて反応途中で 2 時間だけ塩化水素の導入を中止した時の経時変化を図 2-26 に示す。p- および m- キシレンの収率は、塩化水素の導入および中止に対応して、激しく変化するが、o- キシレン収率はほとんど変化を示さない。

図 2-27 に 500°C で焼成した MnY ゼオライトにピリジンと吸着させた後、さらに塩化水素を室温で加えた時の赤外吸収スペクトルを示す。塩化水素を加えることにより、1450 cm⁻¹ の Lewis 酸点に配位したピリジンの吸収は非常に弱くなり、1545 cm⁻¹ のピリジニウムイオンの吸収が強くなる。このピリジニウムイオンはゼオライト上の Brønsted 酸点との相互作用による以外に、ゼオライト表面に吸着した塩化水素とピリジンの相互作用を含んでいるが、1450 cm⁻¹ の吸収の減少ぶりから、MnY の Lewis 酸点は塩化水素により大部分が Brønsted 酸点へと転化していると考えられる。

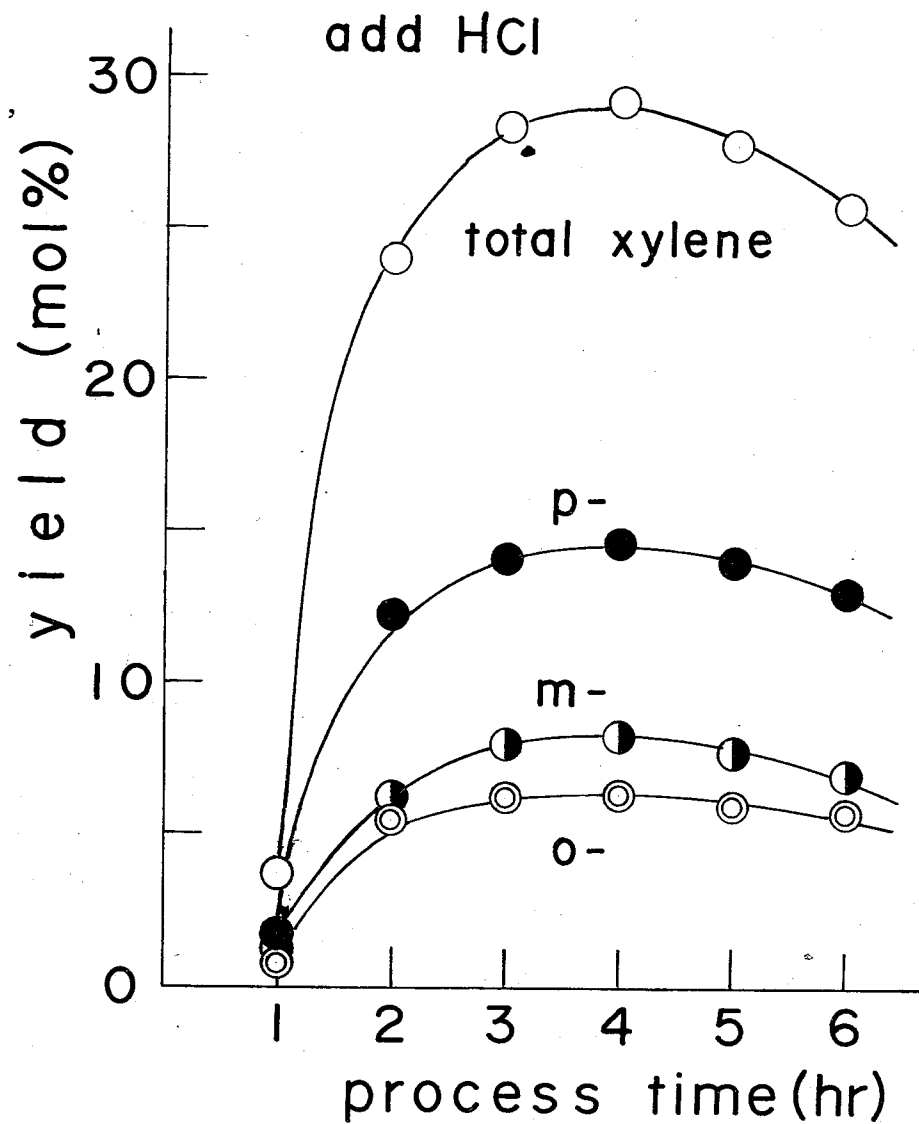
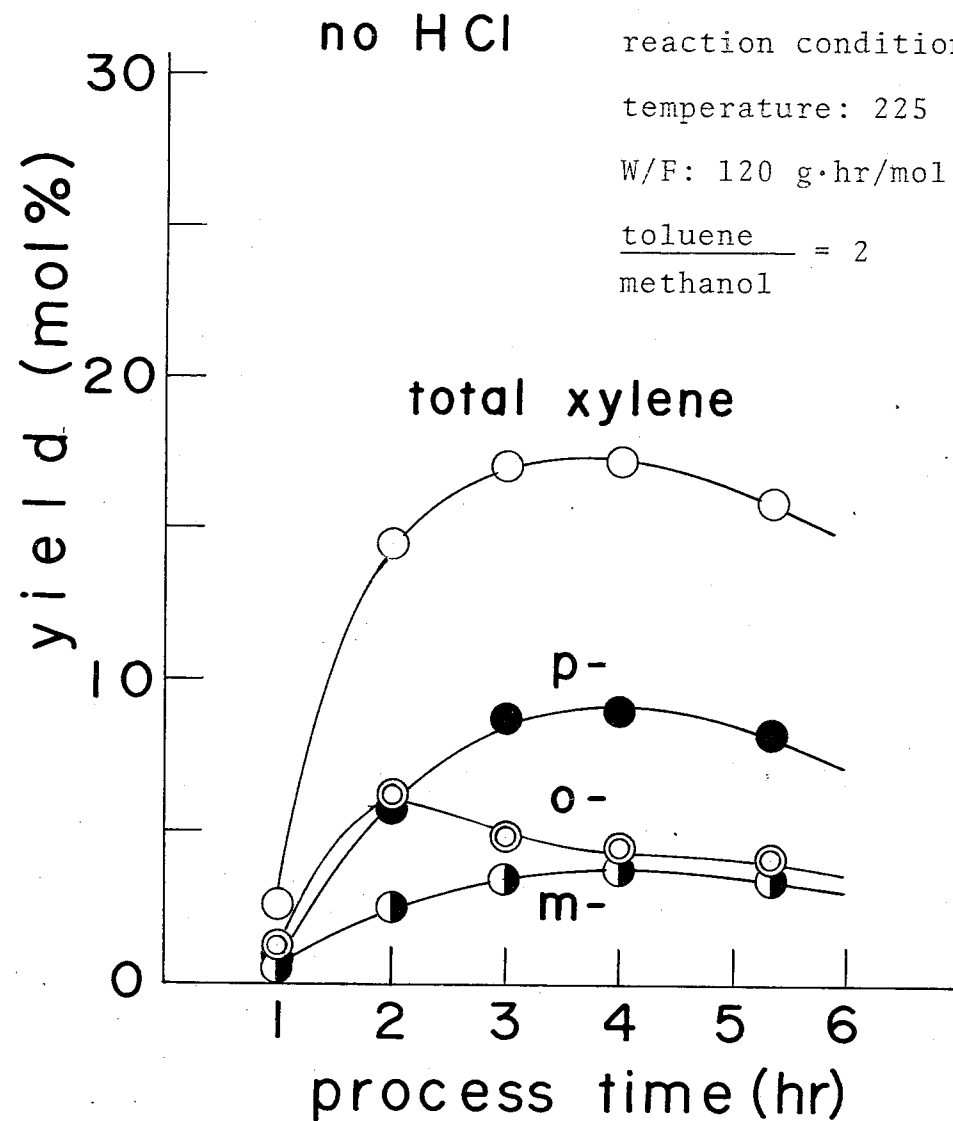


Fig. 2-24 Effect of Addition of Hydrogen Chloride on NH_4Y (49%)

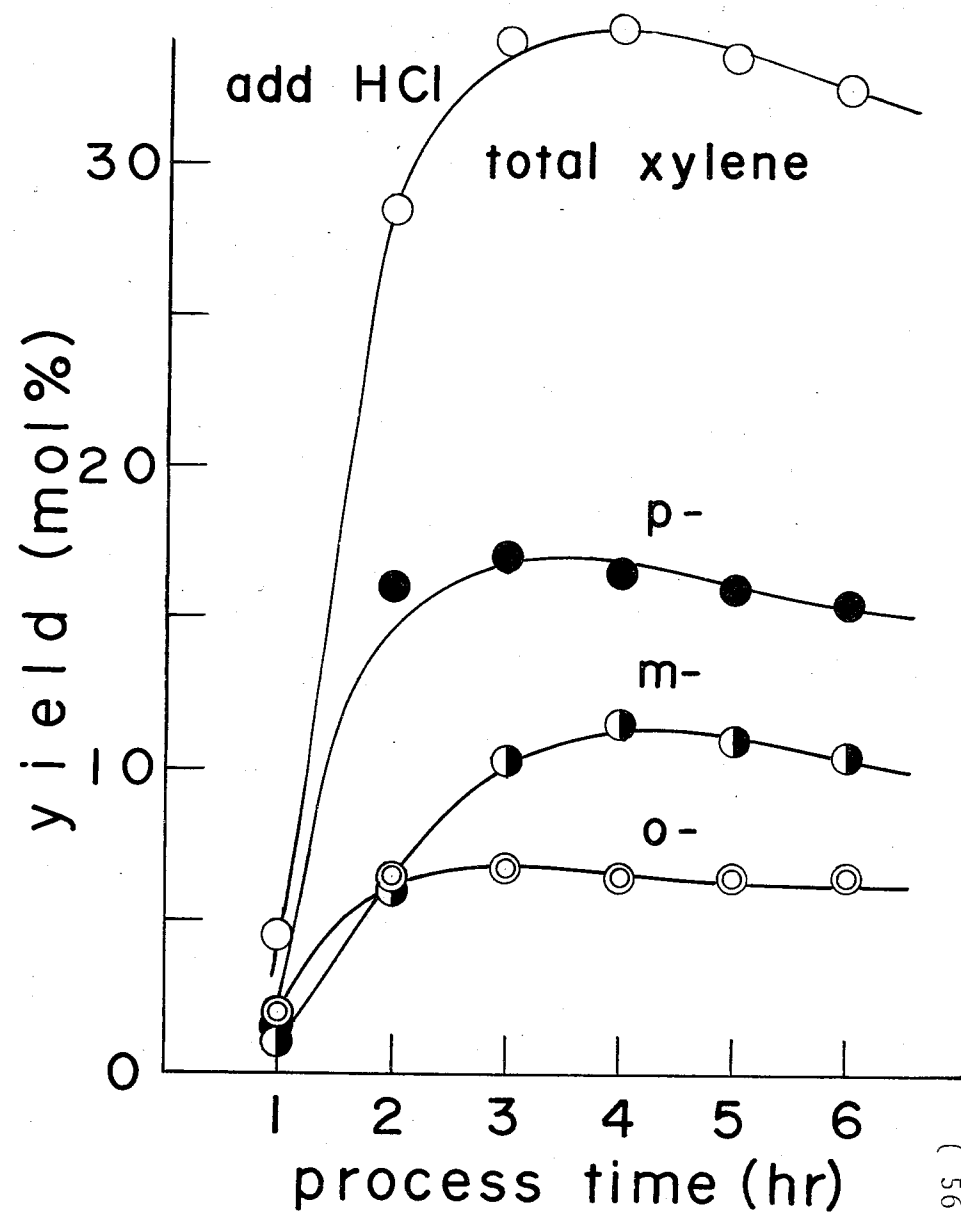
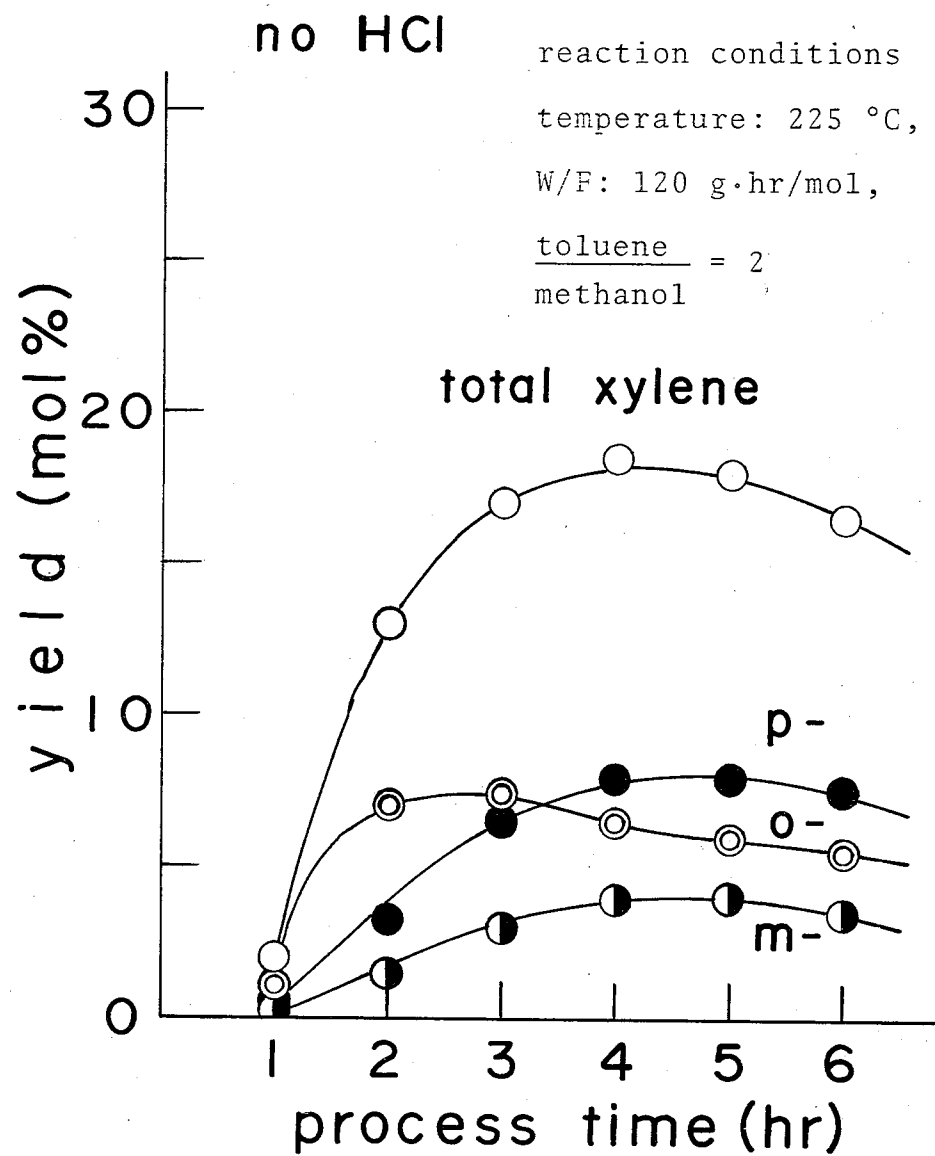


Fig. 2-25 Effect of Addition of Hydrogen Chloride on MnY

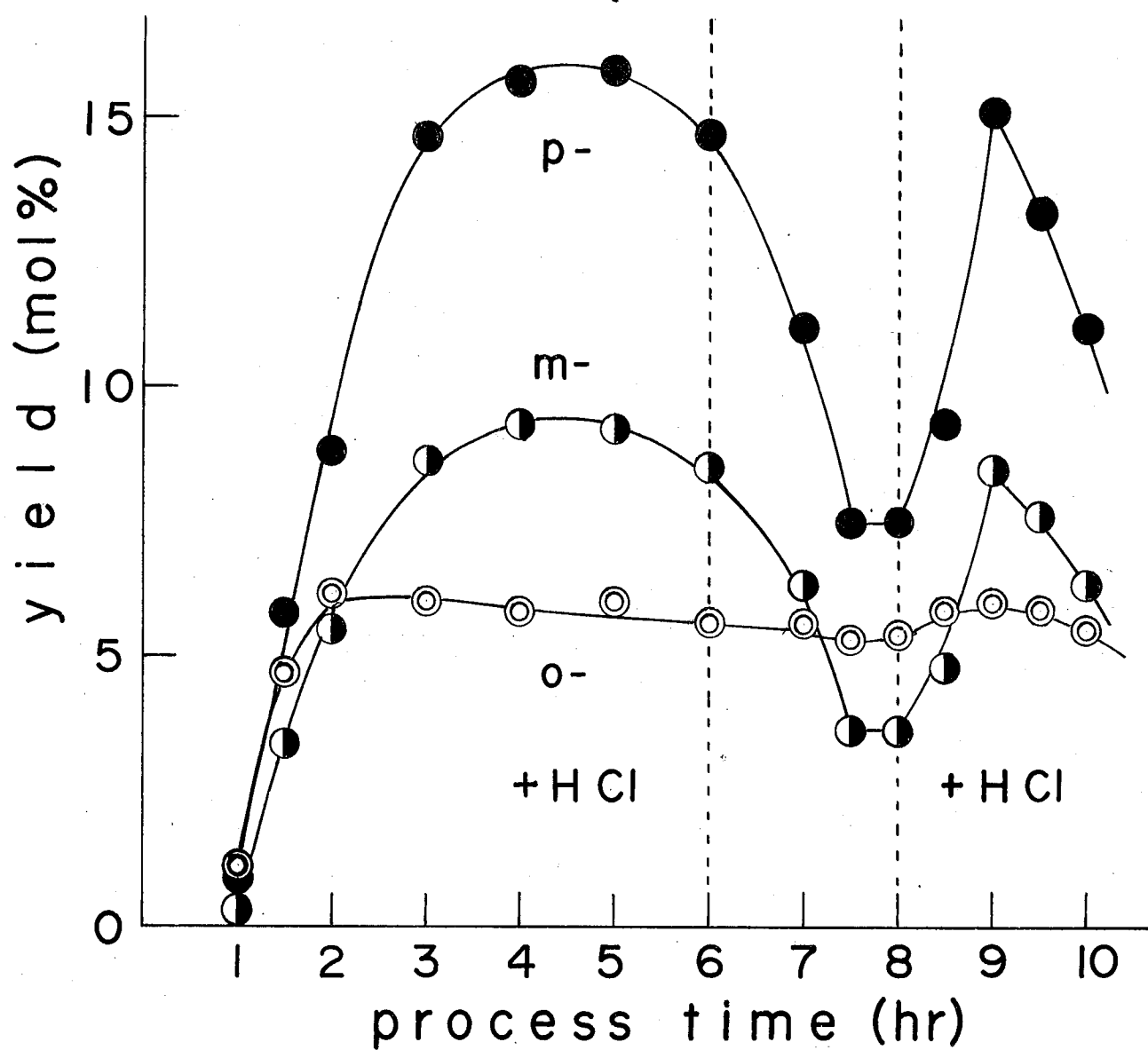


Fig. 2-26 Effect of Addition of Hydrogen Chloride on MnY
reaction conditions

temperature: 225 °C, W/F: 120 g·hr/mol,

toluene/methanol: 2

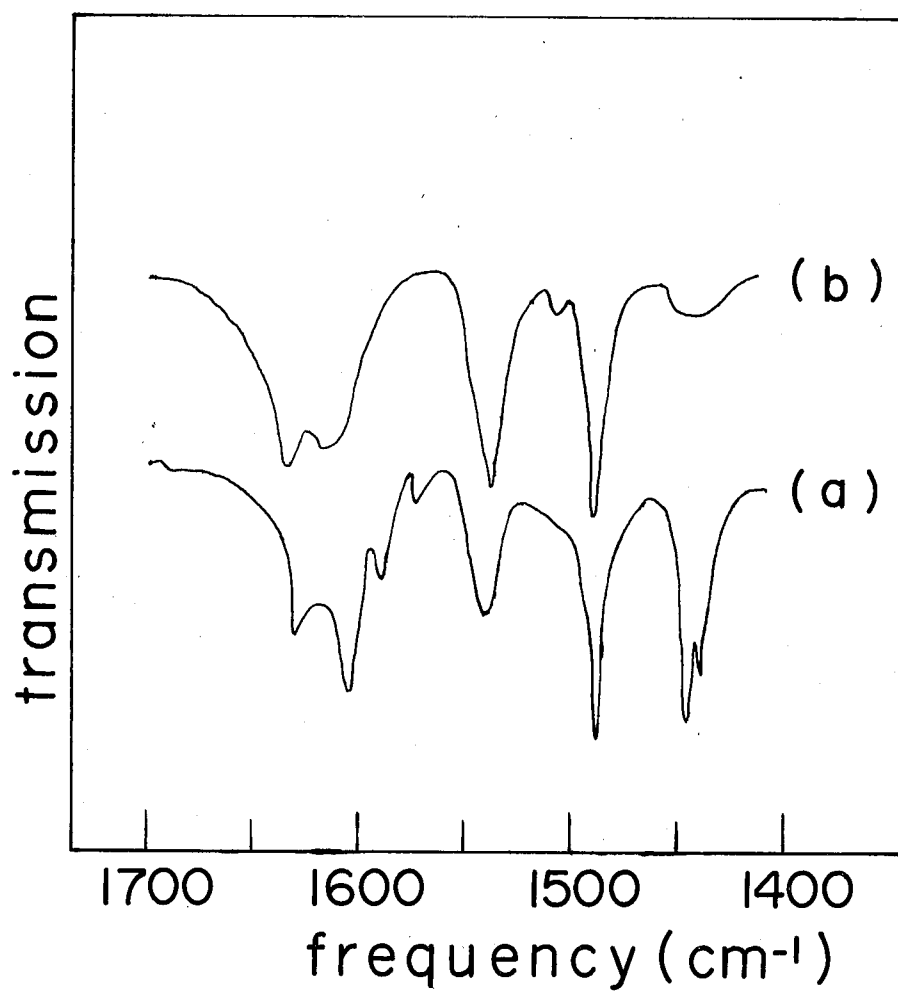


Fig. 2-27 Infrared Spectra of Pyridine Adsorbed on MnY

(a): pyridine adsorbed at 100 °C and evacuated at 200 °C,

(b): hydrogen chloride adsorbed on (a) at room temperature
and evacuated at 100 °C

以上の様に p -キシレンの生成にはゼオライトの Brönsted 酸性が主に寄与していると認められる。ここで各ゼオライトのピリジン吸着による赤外吸収スペクトル法より測定した Brönsted 酸性と p -キシレン および 全キシレン収率との関係を示したのが図 2-28 である。両者とも直線関係にあり、Brönsted 酸性と キシレン生成、特に p -キシレン生成とは良い対応性があることがわかる。

2.4 結 論

各種カチオン交換 Y 型ゼオライトを触媒として、メタールによるトルエンのアルキル化反応を行ない、ベンゼン核へのアルキル化によるキシレンの合成を、異性化反応を抑制しつつ行なうことができた。すなわち反応条件、特に反応温度を变化することにより、 p -キシレン および o -キシレンをそれぞれキシレン異性体中 50% 以上を占めるように合成することができた。

イオン交換率、 NH_4Y の焼成温度、塩化水素の添加によるアルキル化反応への触媒活性に対する影響、およびピリジン吸着による赤外吸収スペクトル法を用いた固体酸性の測定より、 p -キシレンの生成には触媒の固体酸性、特に Brönsted 酸性が大きく寄与している。

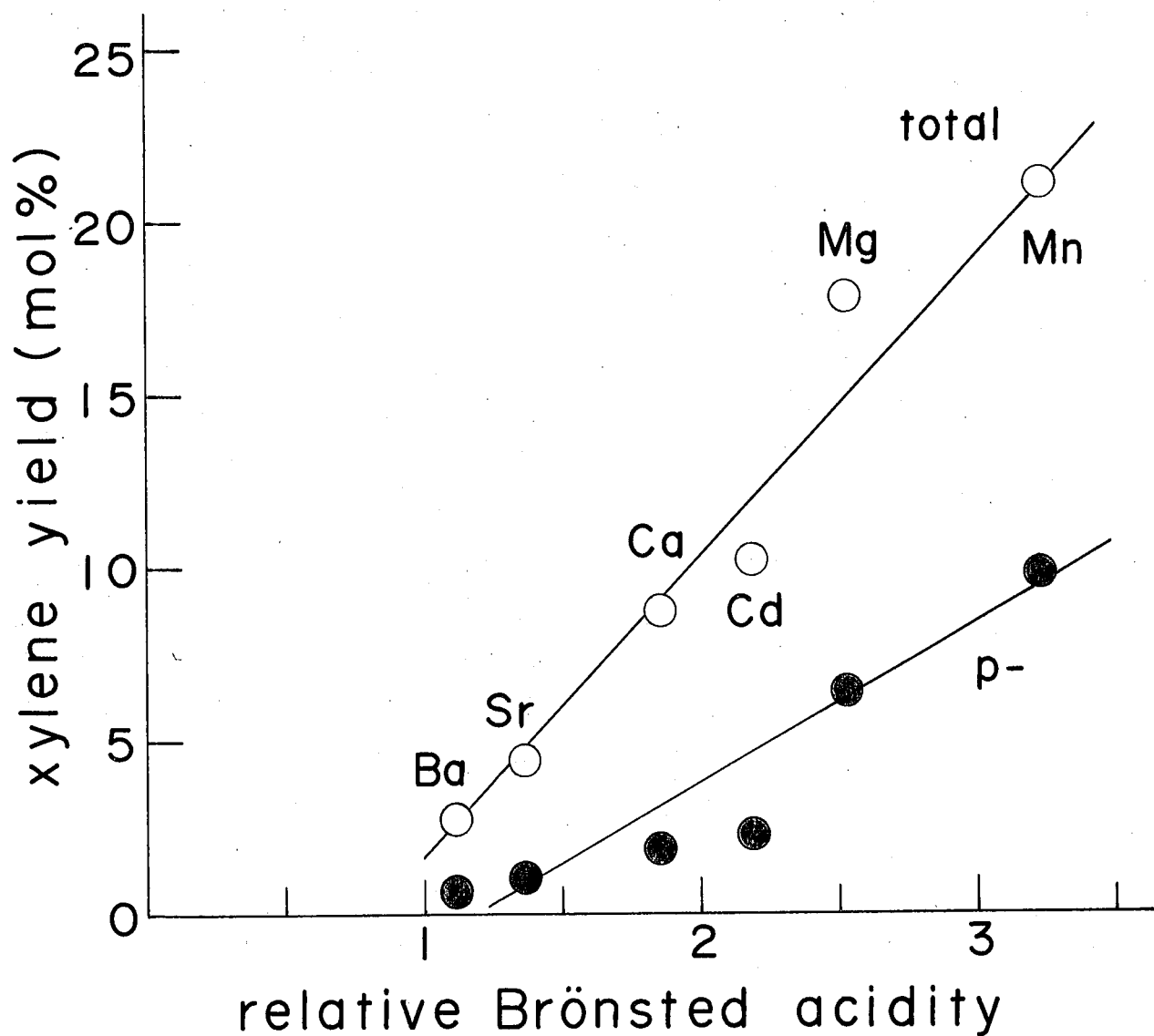


Fig. 2-28 Relation of Xylene Yield and Relative Brönsted Acidity

reaction conditions

temperature: 225 °C, W/F: 120 g·hr/mol,

toluene/methanol: 2.

合成モルテナイトにおいて、金属カチオン交換モルテナイトでは交換したカチオンが孔路を狭めるため、原料トルエンの進入が抑制され、アルキル化反応に対する触媒活性はきわめて低い。一オ H モルテナイトはトルエンのメタールによるアルキル化反応よりも、トルエン単独での不均化反応が起りやすく、キシレンに匹敵するベンゼンの生成が認められると共に、生成キシレン異性体の組成も熱力学的平衡値にほぼ一致する。

第 3 章 $C_2 \sim C_4$ アルコールによる トルエンの核アルキル化反応

3.1 緒言

メタノールによるトルエンのベンゼン核へのアルキル化反応において、Y型ゼオライトを触媒に用いると、キシレンを高収率で合成できると共に、反応条件を選ぶことにより、*o*-または*p*-キシレンをキシレン異性体中 50% 以上を占めるように合成することが可能であると判明した。これは反応の一次生成物である *o*-および *p*-キシレンの *m*-キシレンへの逐次的な異性化が、ゼオライトの細孔内で幾何学的な障害により抑制されることが主な原因であると考えられる。

そこでアルキル化剤であるアルコールを C_2 , C_3 , C_4 と次第に高級化していけば、生成するアルキルトルエンの側鎖の分子団は幾何学的に広い空間を占めるようになる。このためゼオライト細孔内でのアルキル基の動きはより強く抑制され、生成アルキルトルエンの異性化はより起りにくくなると予想される。さらにトルエンのメチル基とアルキル化剤との間の立体障害も大きくなるため、オルト位へのアルキル化が抑制され、結果として酸化によりテレフタル酸が合成できるため工業的に利用価値の高い *p*-アルキルトルエンをキシレン

の場合以上に選択的に合成できると思われる。

C₂ ~ C₄ のアルキル基を有するアルキル化剤によるトルエンのアルキル化反応は Brown ら²⁴⁾ が臭化アルミニウムを触媒として、エチル、イソプロピル、tert-ブチルのそれぞれ臭化物を用いて、液相反応系において研究している。その結果、アルキル化活性は反応中間体として生成するアルキル基のカルボニウムイオンの安定性に依存する。すなわち エチル < イソプロピル < tert-ブチルの順となり、さらにイソプロピルおよびtert-ブチルトルエンでは、オルト異性体の生成が認められなかった。彼等はオルト異性体の生成が認められないのは、オルト異性体はパラ異性体よりも異性化速度が速いためであると説明している。しかしながら、キシレンの場合にはオルトよりもパラ異性体の方が異性化は容易である、という事実から、他のアルキルトルエンの場合にも、その関係が逆転しているとは考えにくい。そこでこの場合には、メチル基とアルキル化剤との立体障害によりオルト異性体が生成しにくい、または分析の不備が考えられる。

一般に酸性触媒によるアルキル芳香族の異性化反応は側鎖アルキル基のカルボニウムイオンとしての安定性に依存する。²⁵⁾ゼオライトを触媒とした、高級アルキル化剤による芳香族のアルキル化反応は、Venuto ら²⁶⁾ によりフェニールについて液相回分

系で行なわれ、メタ置性体の収率は通常は少ないが、反応温度を上げたり、反応時間を長くすると次第に増加することをおもっている。このようにゼオライト触媒による高級アルキル化剤を用いるトルエンのアルキル化反応では、メタノールの場合よりも反応活性は高く、しかも生成アルキルトルエンの異性化はさらに抑制されることが予想される。

本研究では、HY ゼオライトを触媒に用いて分子形状の異なるアルキル化剤によるトルエンのアルキル化反応を行ない、分子形状によるアルキル化反応および生成アルキルトルエンの異性化反応への影響を検討すると共に、工業的に利用価値の高い *p*-アルキルトルエンを選択的に合成することを目的とした。

3.2 実験

3.2.1 原料

トルエン、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコールは市販特級品をそのまま用いたが、いずれも純度 99% 以上であることをガスクロマトグラフィーで確かめた。

3.2.2 触媒

第2章で記述した方法により SK-40 より調製した

H_Yゼオライト (交換率 80 %) を用いた。

3.2.3 分析

氷冷したトラップに捕集した液状生成物についてのみ、ガスクロマトグラフィーにより分析を行なった。分析条件は、分析カラムにスクアランを塗付した内径 0.25 mm, 長さ 45 m のステンレス製毛管カラムを使用し、分析温度 110 ないし 120°C, 入口圧 0.5 kg/cm² ゲージ で窒素をキャリアガスとし、水素炎イオン化検出器を用いた。

3.2.4 実験装置 および方法

第 2 章にかけると同じ常圧固定床流通式反応装置を用い、窒素をキャリアガスとして同様の方法で実験を行なった。

3.3 結果 および考察

本実験においても触媒の活性は経時的に大きく変化するため、各アルキルトルエンの収率として用いた値は、経時的に最大の収率を示した時の値である。なおここで用いた収率はアルキル化剤をもとにして次式より計算される。

$$\text{収率} = \frac{\text{アルキルトルエン生成量 (mol)}}{\text{アルコール供給量 (mol)}} \times 100 \quad (\text{mol} \%)$$

またアルキル化剤であるアルコールは、アルキル化反応に使用される以外、脱水反応によりオレフィンまたはエーテルを生成するなとして、大部分の実験において完全に消費される。

反応条件は HY 触媒における メタノールによる トルエンのアルキル化反応の場合に準いて、基本的には W/F $120 \text{ g}\cdot\text{hr/mol}$, トルエン対アルコールのモル比 2, キャリアおよび希釈剤として窒素を反応原料の 5 倍モル加える, とした。実験は各アルコールにおいて反応温度を適宜変化させて行なった。

3.3.1 エチルアルコールによるアルキル化反応

生成するアルキルトルエン類はエチルトルエンが主生成物であり、少量のキシレンとエチルベンゼンが副生する。反応温度によるエチルトルエン収率の変化を図 3-1 に示す。エチルアルコールはメチルアルコールよりもアルキル化の反応性は高いが、本実験における他のどのアルコールよりもアルキル化に低い反応性しか示さない。反応温度 175 から 200°C までの領域では、 p -エチルトルエンの収率がエチルトルエン異性体中最も大きく、 o -エチルトルエンの収率が最も小さい。反応温度の上昇と共に、エチルトルエン各異性体の収率は増加するが、 m -異性体の増加が特に大きい。メタノールによるアルキル化でキシレンが生成する場合と比較すると、 p -異性体生成の選択性にすぐれており、側鎖アルキル基の形状による異性化反応抑制効果が見られる。また副生する少量のキシレンとエチルベンゼンは原料トルエンと生成したエチルトルエンとの間のトランスアルキル化反応により生成するものと思われる。

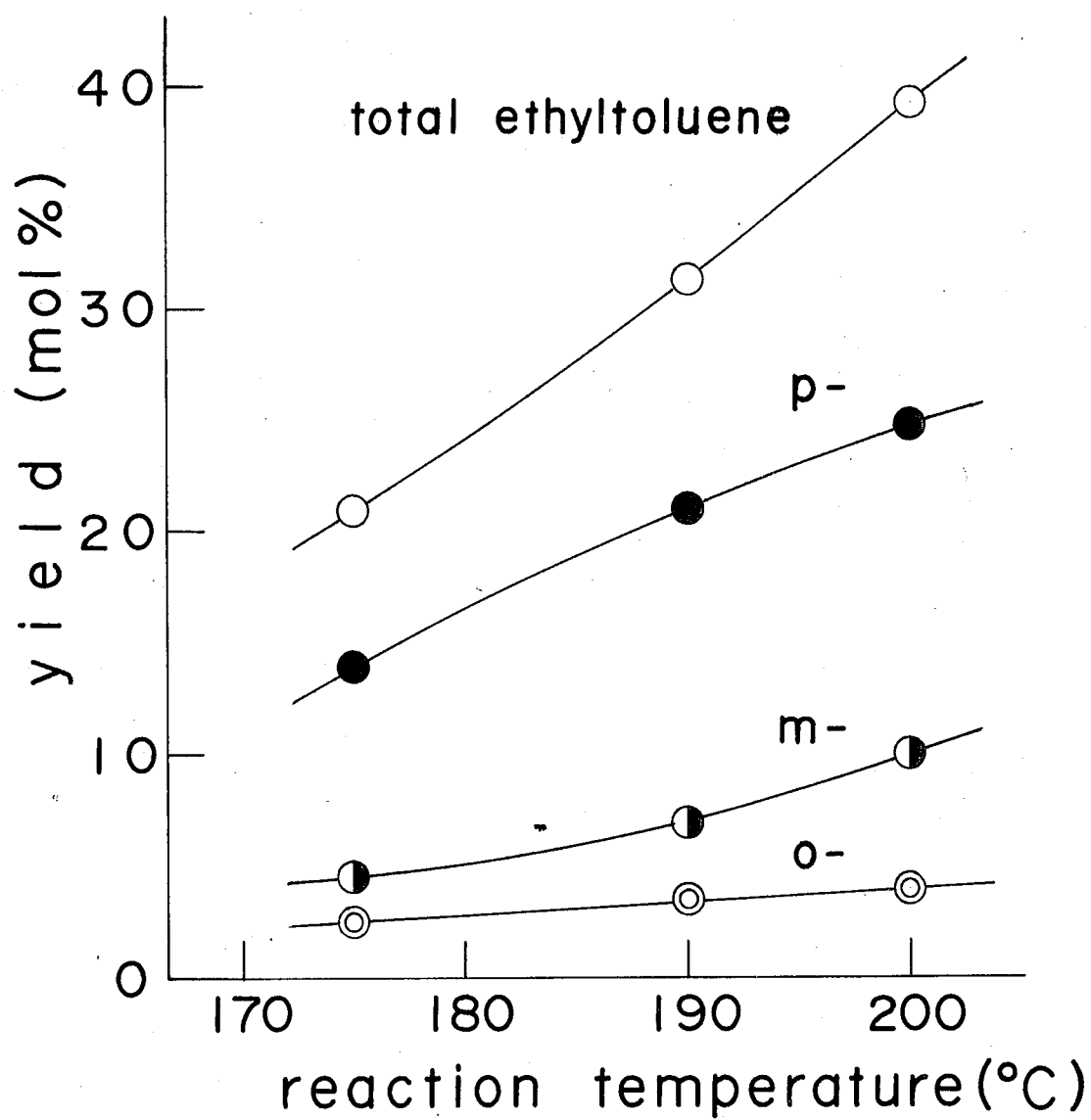


Fig. 3-1 Alkylation of Toluene with Ethyl Alcohol

reaction conditions

catalyst: HY, W/F: 120 g·hr/mol, toluene/ethyl alcohol: 2.

3.3.2 n-およびイソプロピルアルコールによるアルキル化反応

n-およびイソプロピルアルコールのいずれによるトルエンのアルキル化でも主生成物はイソプロピルトルエンであり、n-プロピルトルエンの生成は確認できなかった。イソプロピルトルエン収率の反応温度による影響を図3-2 および3-3 にそれぞれ示す。アルキル化剤としてイソプロピルアルコールを用いた場合には、n-プロピルアルコールを用いた場合に比較して、イソプロピルトルエン収率が大きい。その差は小さい。以上の点より、このアルキル化反応はカルボニウムイオン機構で進行していると考えられる。すなわちn-プロピルアルコールはまず pro^+ -プロピルカルボニウムイオンになり、これは直ちにより安定な sec^+ -プロピルカルボニウムイオンへと電性化し、しかる後にトルエンと反応してイソプロピルトルエンを生成する。また 140°C という低い反応温度において、未反応のn-プロピルアルコールの存在が認められたが、一オイソプロピルアルコールは完全に消費されているという事実は、両アルコールの間にはカルボニウムイオンを生成する段階で、反応性に相異があることを示している。しかしながらアルキル化剤として、どちらのプロピルアルコールを用いても、イソプロピルトルエン全収率に大きな差がないことから、アルコールの反応性、すなわちカルボニウムイオン生成の容易さは、本実験の反応条件下では、このアルキル化反応に、イソプロピルトルエン収率における両者の差程度

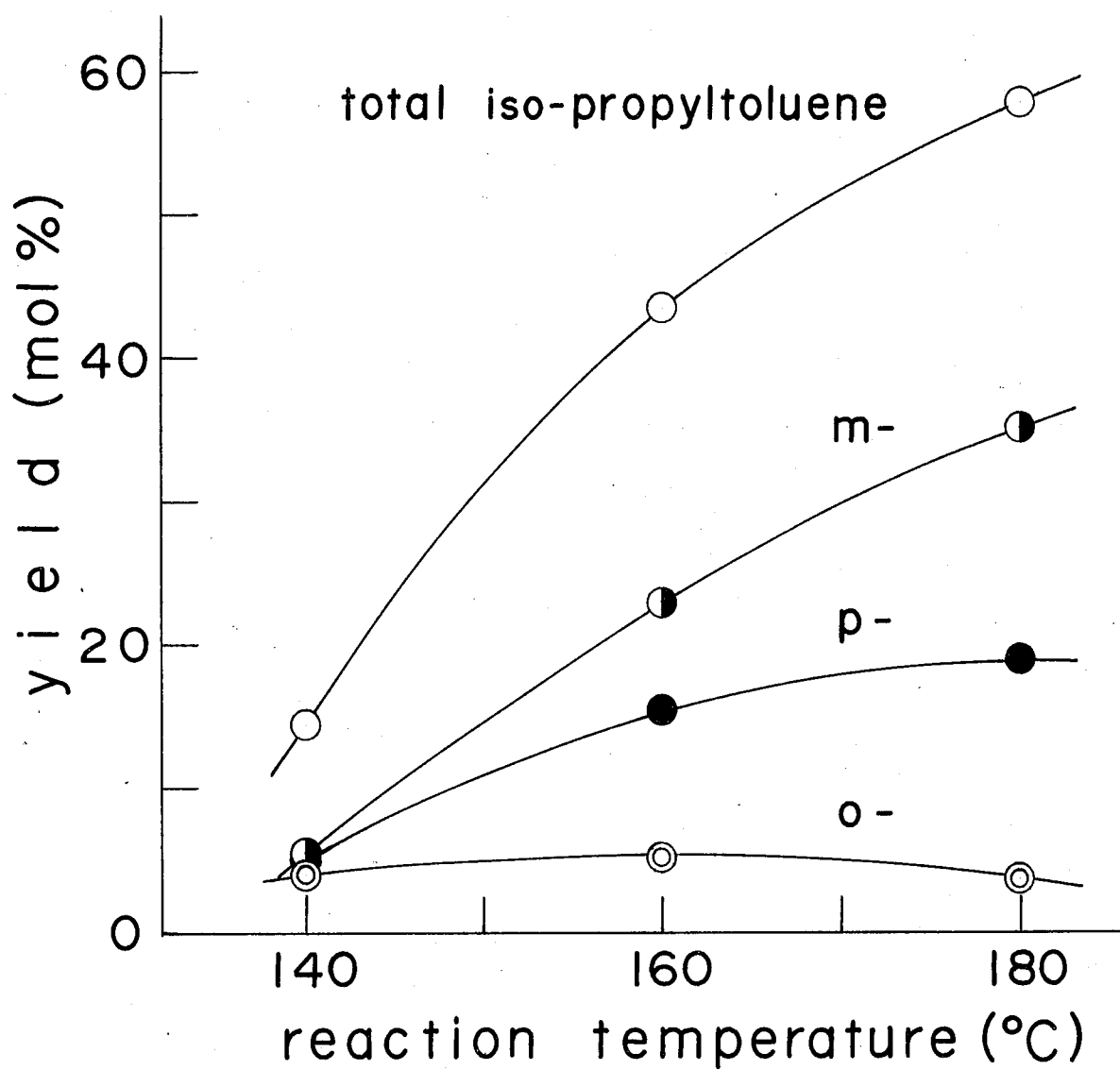


Fig. 3-2 Alkylation of Toluene with n-Propyl Alcohol
reaction conditions
catalyst: HY, W/F: 120 g·hr/mol, toluene/n-propyl
alcohol: 2.

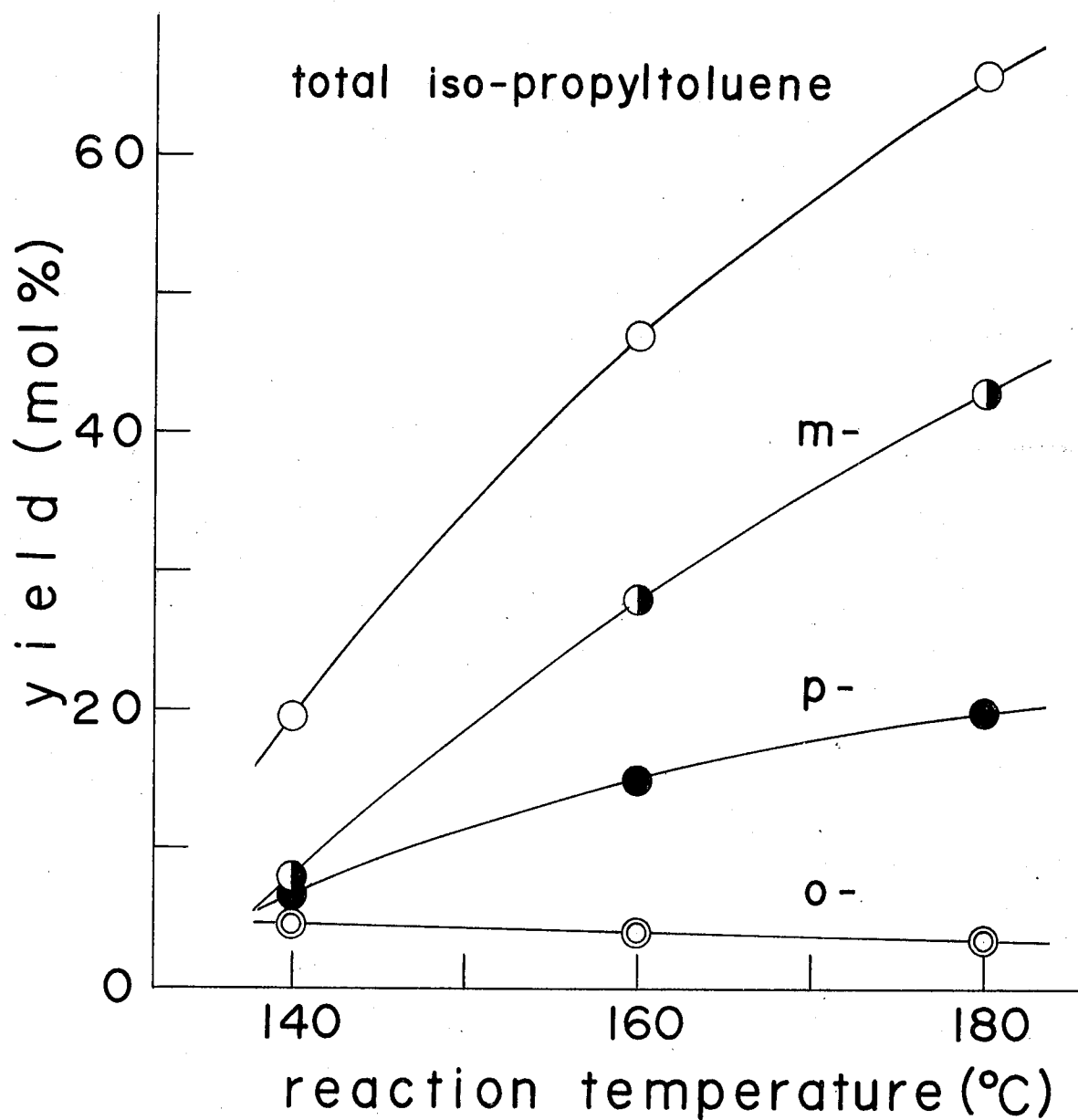


Fig. 3-3 Alkylation of Toluene with iso-Propyl Alcohol
reaction conditions
catalyst: HY, W/F: 120 g·hr/mol, toluene/iso-propyl
alcohol: 2.

影響するものと思われる。

140 ~ 180°C の温度範囲では，生成するイソプロピルトルエン異性体中，メタ異性体の占める割合が最も大きい。このことはイソプロピルトルエンの異性化が，エチルトルエンやキシレンに比較して大きく，側鎖のイソプロピル基のカルボニウムイオンとしての安定性が大きいことを示している。この場合にはイソプロピル基の分子内移動性，すなわち異性化に対する強い反応性が側鎖分子団と狭いセオライト細孔との幾何学的障害による抑制作用よりも大きく影響しているものと思われる。

副生成物としてプロピレン およびジプロピルエーテルが認められる他に，ジイソプロピルトルエンがかなり生成しており，高い反応温度領域では 10% 近い収率を示す。

3.3.3 n- および sec-ブチルアルコールによるアルキル化反応

プロピルアルコールの場合と同様に，n- および sec-ブチルアルコールによるアルキル化反応では，いずれの場合も主生成物は sec-ブチルトルエンであり，n-ブチルトルエンは生成しない。反応温度による sec-ブチルトルエンの収率を図 3-4 および 3-5 に示す。アルキル化の反応性は sec-ブチルアルコールの方が n-ブチルアルコールよりもわずかに大きい。プロピルアルコールと比較してブチルアルコールのアルキル化の反応性

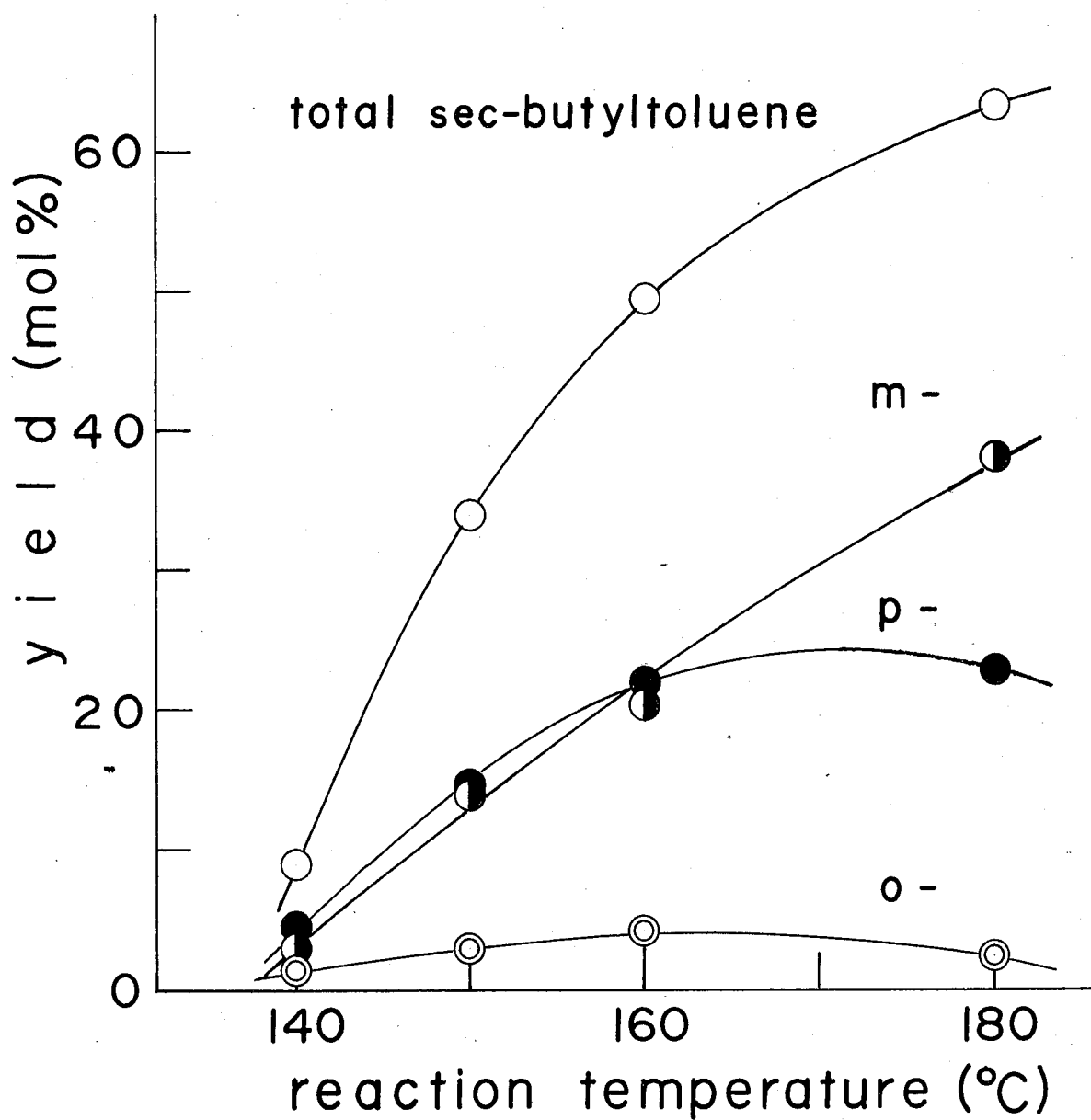


Fig. 3-4 Alkylation of Toluene with n-Butyl Alcohol
reaction conditions
catalyst: HY, W/F: 120 g·hr/mol, toluene/n-butyl
alcohol: 2.

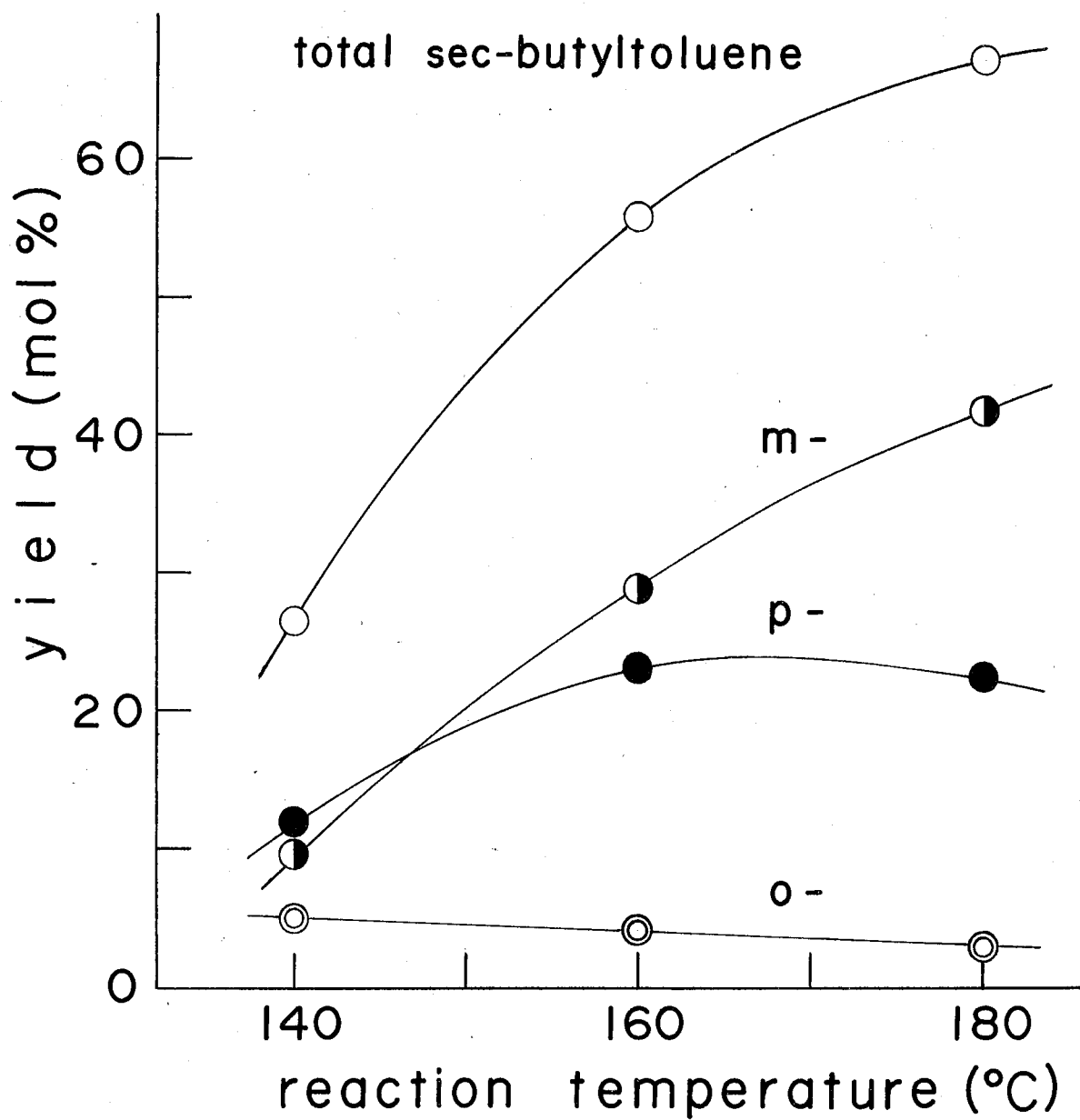


Fig. 3-5 Alkylation of Toluene with sec-Butyl Alcohol
reaction conditions
catalyst: HY, W/F: 120 g·hr/mol, toluene/sec-butyl
alcohol: 2.

は、アルキルトルエンの全収率に見られるように、差は小さく、わずかに大きいにすぎない。しかしながら各異性体ごとの収率では明らかな相違が見られる。すなわちブチルアルコールの場合には反応温度 140°C ではパラ異性体の収率がメタ異性体の収率を上回っている。そして 180°C ではメタ異性体収率の急激な増加に比べて、パラおよびオルト異性体収率はむしろ減少傾向にある。このことはアルキル化反応で生成した sec-ブチルトルエンの異性化反応が低い反応温度では遅く、温度を上げると急激に進行することを示している。sec-ブチルトルエンとイソプロピルトルエンの異性化反応の反応性は、側鎖アルキル基が共に sec-アルキル基であるため、主にセオライトの細孔と sec-ブチル基およびイソプロピル基との分子形状による幾何学的障害の大きさによってきめられる。sec-ブチルトルエンとイソプロピルトルエンの異性化の反応性の差を、反応温度を一定とし、接触時間 (W/F) を変えた実験により、詳細に検討した。

HY 触媒の活性は経時的に図 3-6 に示すように変化し、アルキルトルエンの収率は最大値を過ぎた後低下している。しかしながら生成アルキルトルエンの異性体組成は経時的に図 3-7 に示すように変化し、次第に一定の値へと収束する傾向を示す。この値をその反応条件におけるアルキルトルエン異性

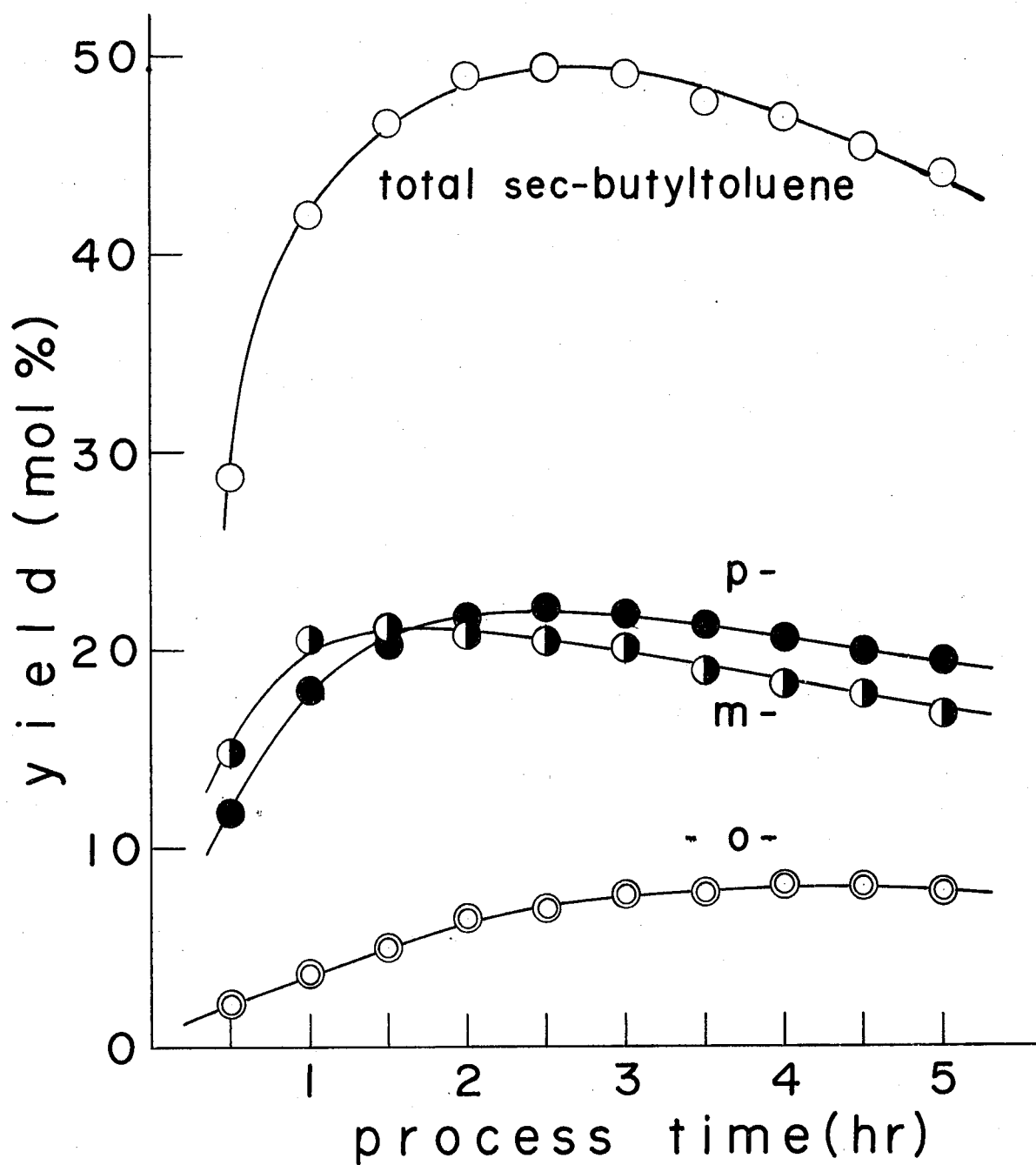


Fig. 3-6 Activity Change with Process Time in the Alkylation of Toluene with n-Butyl Alcohol

reaction conditions

catalyst: HY, temperature: 160 °C, W/F: 120 g·hr/mol,

toluene/n-butyl alcohol: 2.

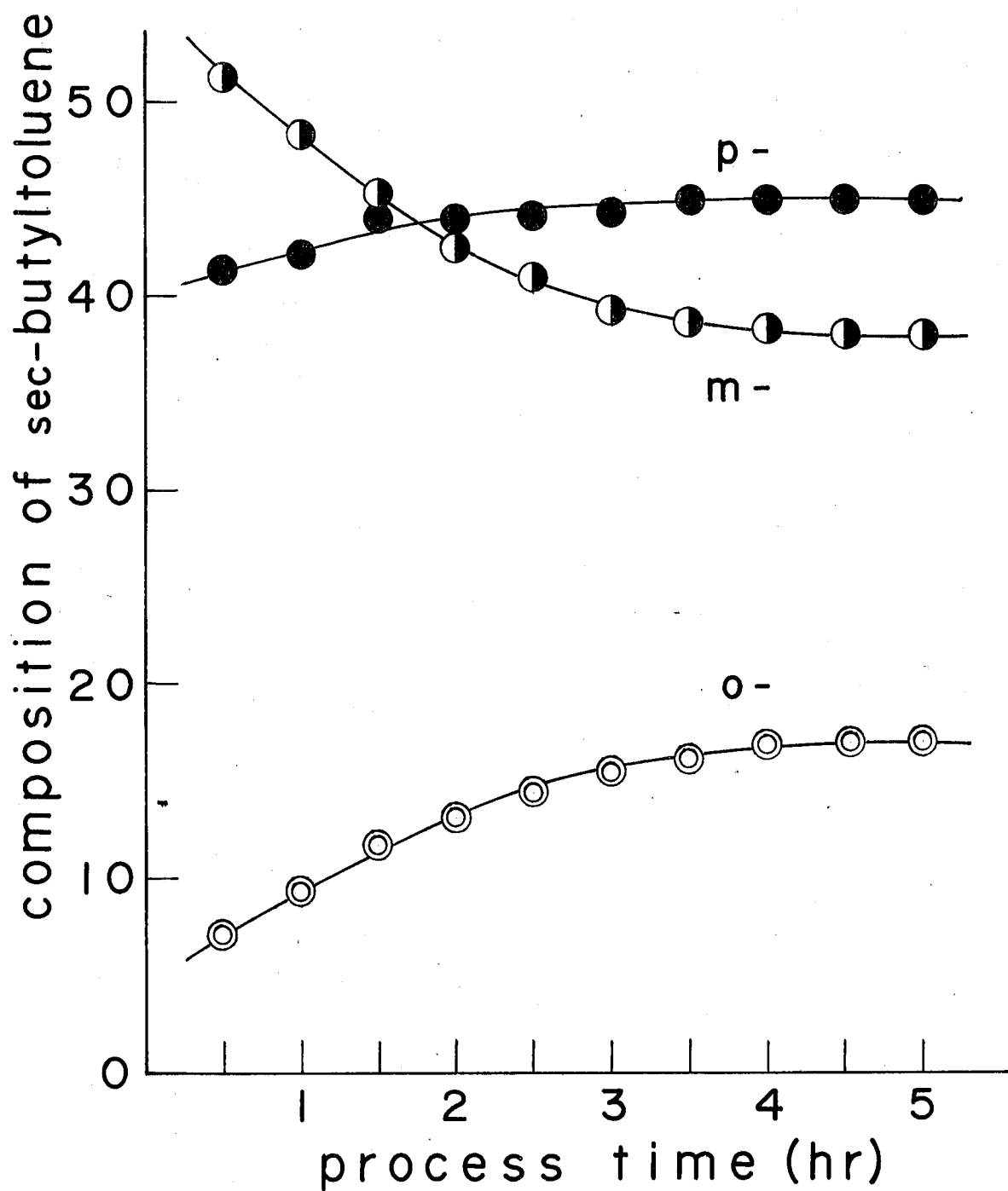


Fig. 3- 7 Activity Change with Process Time in the Alkylation of Toluene with n-Butyl Alcohol

reaction conditions

catalyst: HY, temperature: 160 °C, W/F: 120 g·hr/mol, toluene/n-butyl alcohol: 2.

体組成の定常値 (最大収率を示す時の異性体組成とは異なる) とした。こうして求めた各アルキルトルエン異性体組成と W/F との関係を図 3-8 に示す。生成アルキルトルエンの異性化の反応性を示す指標として、メタ異性体組成がパラ異性体組成以上に なる 反応条件 (W/F) を採用する。その結果プロセルトルエンはブチルトルエンと比較して、はるかに小さい W/F でメタ異性体組成がパラ異性体組成を上回っていることがわかる。側鎖のカルボニウムイオンの安定性に依存すると言われるアルキルトルエンの全収率が、ブチルトルエンの場合にはプロセルトルエンよりもむしろ多い。これはブチルトルエンとプロセルトルエンの異性化における反応性の相違が、側鎖アルキル基のカルボニウムイオンとしての安定性よりも、側鎖の分子団とゼオライト細孔との幾何学的障害がブチル基の方がプロセル基よりも大きいことで生じたものであることを示している。

3.3.4 イソ-およびネオ-ブチルアルコールによるアルキル化反応

この場合もアルキル化生成物はtert-ブチルトルエンのみで、イソブチルトルエンの生成は認められず、しかもオルト異性体は検出されなかった。反応温度によるtert-ブチルトルエン収率の変化を図 3-9 と 3-10 にそれぞれ示した。イソ-およびtert-ブチルアルコールの場合には、反応温度を上げるとtert-ブチ

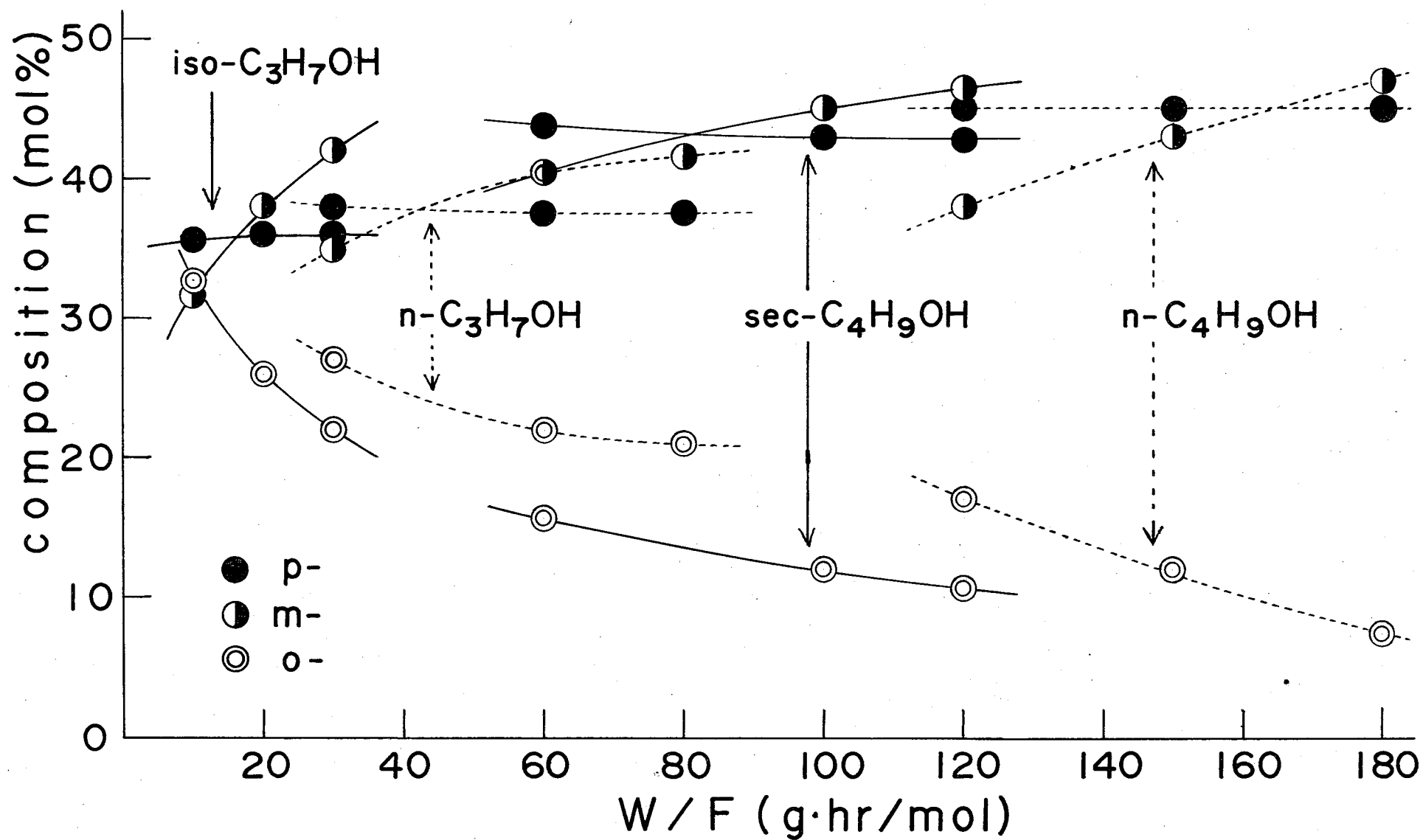


Fig. 3-8 Effect of Contact Time on Composition of Alkyltoluene Isomers

reaction conditions; catalyst: HY, temperature: 160 °C, toluene/alcohol: 2.

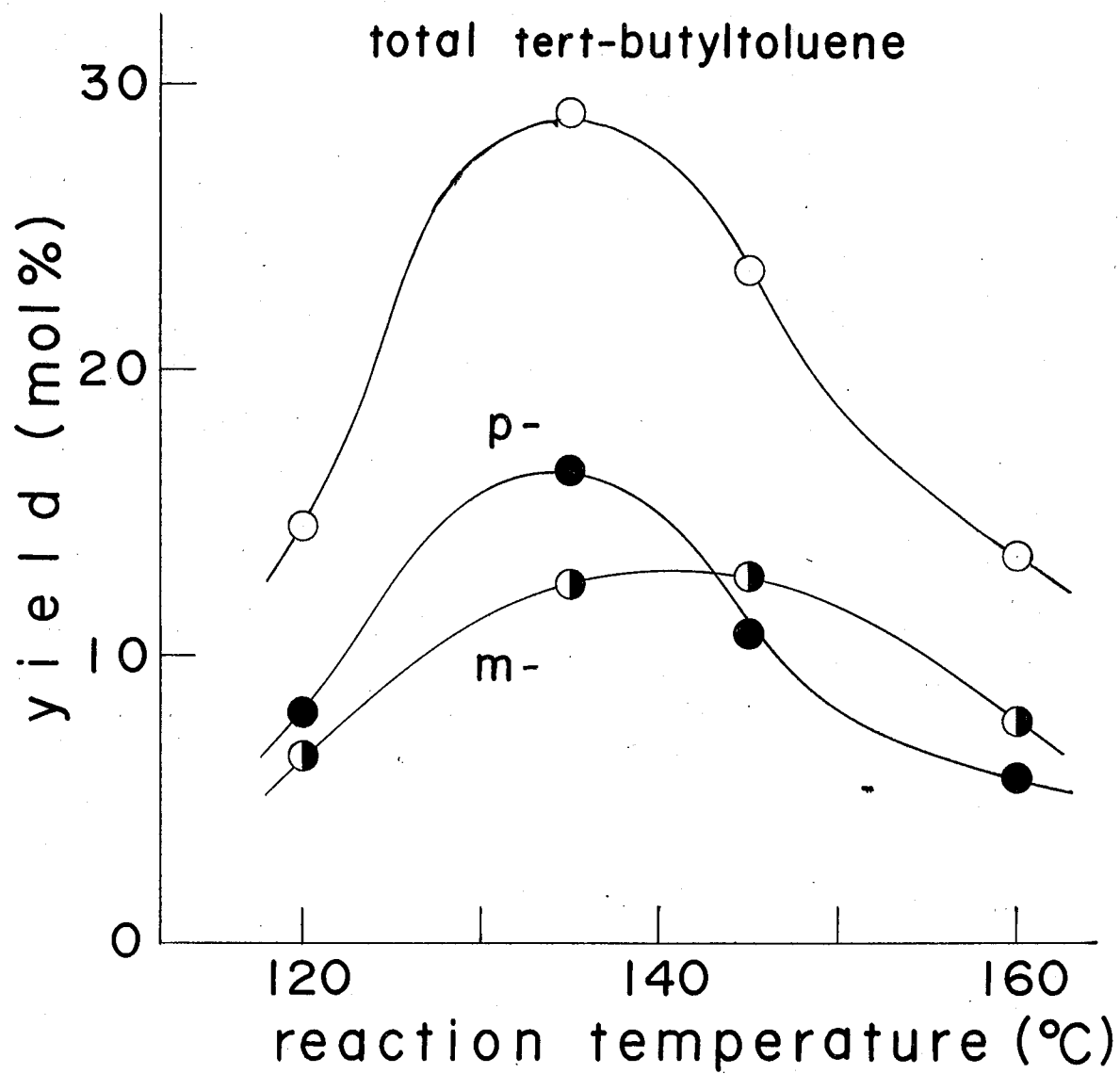


Fig. 3-9 Alkylation of Toluene with iso-Butyl Alcohol
reaction conditions

catalyst: HY, W/F: 120 g·hr/mol, toluene/iso-butyl
alcohol: 2.

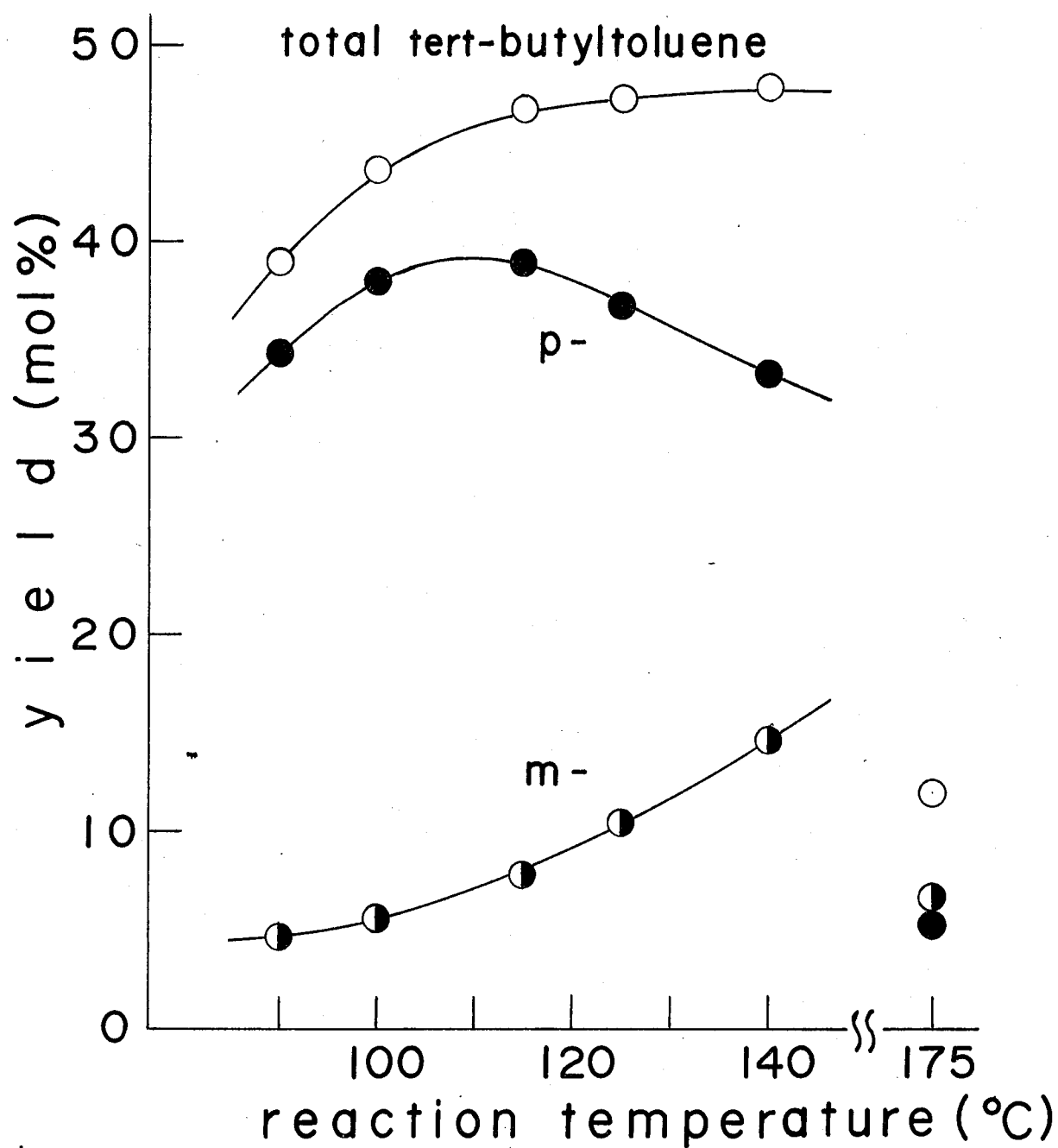


Fig. 3-10 Alkylation of Toluene with tert-Butyl Alcohol

reaction conditions

catalyst: HY, W/F: 120 g·hr/mol, toluene/tert-butyl

alcohol: 2.

トルエンの収率は逆に減少してしまう。これは *tert*-ブチル基の高い反応性のために種々の副反応、特に生成した *tert*-ブチルトルエンの脱アルキル反応を併発してしまうためと思われる。イソブチルアルコールと *tert*-ブチルアルコールのアルキル化に対する反応性の差は、低反応温度領域で特に大きいが、これは両アルコールのカルボニウムイオンへの転化の容易さに原因があると思われる。反応温度 120°C の条件下では未反応のイソブチルアルコールが認められたが、*tert*-ブチルアルコールは 90°C においてもすべて消費されてしまう。

tert-ブチルアルコールの場合は 90°C という反応原料のトルエンおよび *tert*-ブチルアルコールの沸点以下の反応温度でもアルキル化反応が進行し、39% という収率で *tert*-ブチルトルエンを合成できる。この場合には、トルエンのメチル基と *tert*-ブチル基との立体障害が大きく、オルト異性体は生成せず、また生成したパラ異性体のメタ異性体への電性化も非常に少ないため、パラ異性体組成は90%に達する。

3.4 結 論

本実験では各アルコールによるトルエンのアルキル化反応において、生成するアルキルトルエン中にはエチルトルエンを除いて、*n*-アルキルトルエンは存在しない。また各アルコールのアルキル化の

反応性は $\text{Et} < \text{n-Pr} < \text{i-Pr} < \text{tert-Pr}$ の順となり、カルボニウムイオン機構より予想される $\text{pri-} < \text{sec-} < \text{tert-}$ という順序とはイソブチルの位置で異なっている。しかしながら C_3 以上のアルコールでは、生成したカルボニウムイオンは直ちにより安定な形へと電性化することが考えられ、事実 n-Pr および n-But アルコールはイソプロパノールおよび sec-But アルコールとそれと類似した反応性を示す。同様にイソブチルアルコールは pri- アルコールではあるが、生成した pri- カルボニウムイオンはより安定な tert- カルボニウムイオンへと電性化するため、 tert-But アルコールに次ぐアルキル化の反応性を示す。以上よりこのアルキル化反応はアルキル化剤でありアルコールのカルボニウム中間体を経由する機構で進行すると推定した。

アルキル化剤の分子形状が次第に大きくなると、トルエンのメチル基とアルキル化剤との間の立体障害が顕著にあらわれ、 tert-But 基ではオルト電性体は生成アルキルトルエン中認められない。

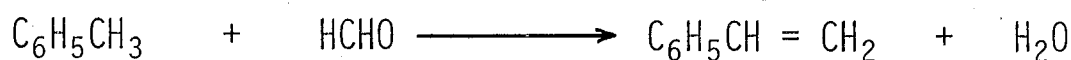
酸性触媒による芳香族のアルキル化反応の場合、そのアルキル化反応と生成アルキル芳香族の電性化反応の反応性はアルキル化剤のカルボニウムイオンとしての安定性に依存すると言われる。しかしながらセオライト触媒の場合には、電性化反応

において側鎖アルキル基とゼオライト細孔との幾何学的障害という因子を考慮しなければならない。すなわち幾何学的に大きな側鎖アルキル基は、臭性化活性がアルキル化活性に比較して非常に小さくなる。特に *tert*-ブチルアルコールの場合には、*tert*-ブチルトリエン 全収率が 39% という高い値にもかかわらず、生成したアルキルトリエンの臭性化反応は抑制されて、*p*-臭性体の組成は 90% と、高い選択性を保持している。

第4章 ホルムアルデヒドおよびメタノール によるトルエンの側鎖アルキル化反応

4.1 緒言

オレフィンとホルムアルデヒドを気相一段で脱水縮合させると共役ジオレフィンが生成し^{27, 28)}、我々はこの反応が、適度の²⁹⁾酸強度を有する固体酸により触媒作用を受けることを見出した。トルエンのベンゼン核を共役の二重結合群と考え、側鎖メチル基とホルムアルデヒドが同様の脱水縮合反応により結合して次式のようにスチレンを生成すると予想された。



各種のカチオン交換ゼオライトを触媒として、ホルムアルデヒドによるトルエンのアルキル化反応を行なったが、固体酸性を有する多価カチオンおよび H^+ 交換ゼオライトでは、ベンゼン核へのアルキル化によって生成するキシレンのみで、予想に反してスチレンの生成は認められなかった。ところが³⁰⁾Sidorenkoらは、メタノールによるトルエンのアルキル化反応において、アルカリ金属交換ゼオライトを触媒に用いると、側鎖メチル基へのアルキル化が起こり、スチレンおよびエチルベンゼンがキシレンと共に生成していると報告している。ホルムアルデヒドによるトルエンのアルキル化反応に、アルカリ金属交換ゼオライトを触媒として用いると、交換したアルカリ金属の種類によって、側鎖メチル基へのアルキル化

が非常に選択的に進行し、スチレンおよびエチルベンゼンのみが生成することが認められた。そこでアルキル化剤として、ホルムアルデヒドおよびメタノールを用いたトルエンの側鎖メチル基へのアルキル化反応について検討すると共に、この反応に対するアルカリ金属交換セオライトの触媒作用について考察した。またこのようにホルムアルデヒドまたはメタノールによるトルエンの側鎖アルキル化反応により、一般でスチレンを選択性よく合成することはトルエンの有効利用において大きな価値がある。

4.2 実験

4.2.1 原料

トルエンおよびメタノールは市販特級品をそのまま使用した。ホルムアルデヒドは市販パラホルムアルデヒドを純水中に煮沸溶解し、所定の濃度に調整した水溶液を通常用いた。ホルムアルデヒド水溶液濃度は亜硫酸ソーダ法³¹⁾により測定した。ホルムアルデヒドのもう一つの供給源であるα-ポリオキシメチレンは、パラホルムアルデヒド水溶液に水酸化カリウムを加えて重合沈澱させる Standinger の方法³²⁾で調製し、五酸化リンを入れたデシケータ中で乾燥し保存する。

4.2.2 触媒

Linde 社製 SK-40 (シリカ/アルミナ比 2.7) および 13X (シ

リカ / アルミナ 比 1.7) をアルカリ金属; Li, Na, K, Rb, Cs. の酢酸塩または塩化物の 1N 水溶液でイオン交換操作を行なって調製した。なお SK-40 および 13X はそれぞれ NaY および NaX でオライトであるが、不純物として多価カチオンをごく少量含んでおり、そのカチオンによってわずかに固相酸性を示す。このため SK-40 および 13X を 1N の酢酸 Na 水溶液でイオン交換処理を行い、多価カチオンをできるだけ取り除いた。以後酢酸 Na でイオン交換を行なった SK-40 および 13X をそれぞれ NaY および NaX とあらわし、母体の 13X および SK-40 とは区別した。

4.2.3 分析

トラップされた液状生成物は有機層と水層の二層に分離する。通常上層の有機層のみを第 2 章と同様の分析条件で、ガスクロマトグラフィーにより分析を行なった。

4.2.4 実験装置 および 方法

反応装置は第 2 章の場合と同じ常圧固定床流通式を用いたが、ホルムアルデヒドによるアルキル化反応の場合には、反応管の前にホルムアルデヒド発生装置 (図 4-1) を接続した。ホルムアルデヒドは通常水溶液として用いたが、室温では 50 wt% の濃度が限界で、これ以上の濃度の溶液を使用する場合には、パラホルムアルデヒドへの重合を防止するために、溶液を加熱

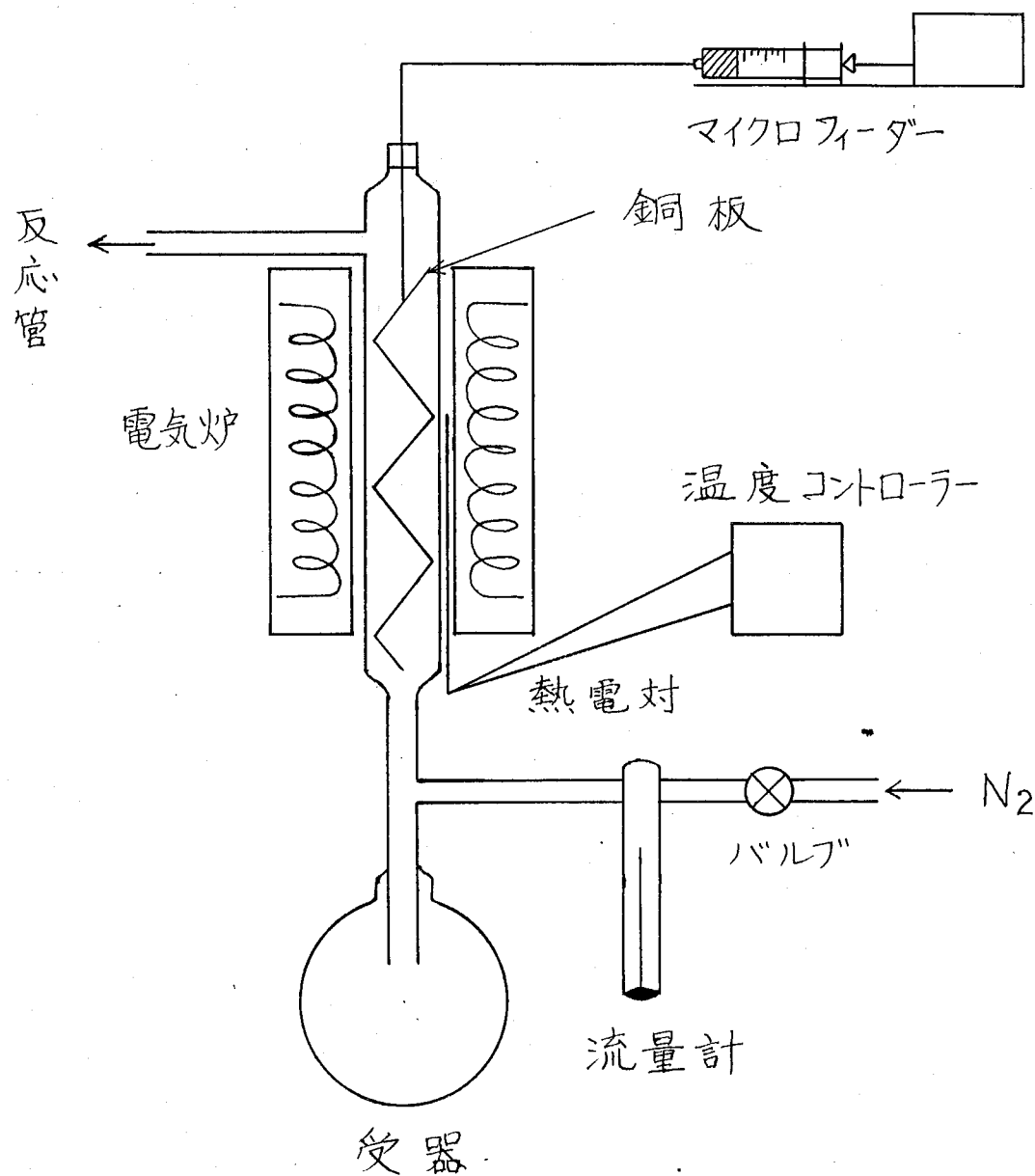


Fig. 4-1 Formaldehyde Generator

しなければならない。水も反応系に加えない場合には、良く乾燥したホルムアルデヒドの重合物の一種である α -ポリオキシメチレンを微粉末にし、流動パラフィン中へ良く分散させた懸濁液を用いた。これらの溶液を 150°C に加熱したホルムアルデヒド発生管中にマイクロフィーダーにより導入し、発生管中の銅板の表面で熱解重合によりホルムアルデヒドを発生させる。発生したホルムアルデヒドを発生管下部から導入した窒素ガスにより 100°C に保温された導管を通して反応管へと導く。反応管へは別のマイクロフィーダーからトルエンを導入し、触媒層上部の石英ウール層で混合、予熱を行なう。メタノールによるアルキル化の場合には第2章と全く同様の操作により反応を行なった。なお触媒は全て反応開始前に反応管中で窒素気流中 500°C , 3時間焼成した。

4.2.5 赤外吸収スペクトル法

装置および測定方法は第2章の場合と同様であるが、触媒の固体酸量測定に用いた水蒸気処理試料の調製法は次の通りである。加圧成形により薄片した試料を 500°C で1時間焼成脱気し、 100°C で15 ton のピリジン蒸気に30分間曝す。次に 200°C で1時間脱気し、今度は室温で20 ton の水蒸気に30分間曝した後最後に 200°C で1時間脱気して調製する。

4.3 結果および考察

本アルキル化反応においても、特にホルムアルデヒドをアルキル化剤として用いた場合、触媒活性は経時的に大きく変化する。ゆえに収率としては、スチレンまたはキシレンの収率が経時的に極大値を示す時の値を用いた。生成するアルキルベンゼン類の収率は供給した原料ホルムアルデヒドまたはメタノールを基にして次のように定義する。

$$\text{収率} = \frac{\text{アルキルベンゼンの生成量 (mol)}}{\text{ホルムアルデヒドまたはメタノール供給量 (mol)}} \times 100 (\text{mol}\%)$$

なおアルキル化反応に使われる以外のホルムアルデヒドまたはメタノールは大部分、脱水縮合してジメチルエーテルを生成するかまたは H_2 , CO , CO_2 へと分解し、全体の90%以上が消費されている。

4.3.1 反応条件の検討

予備実験の結果、トルエンの側鎖へのアルキル化に比較的大きな活性を有し、ベンゼン核へのアルキル化によるキシレンの生成が全く認められない KX および RbX をオライトを触媒として、ホルムアルデヒドおよびメタノールによるトルエンの側鎖へのアルキル化反応におよぼす反応条件の影響を検討した。

1) キャリアガスの影響

キャリアガスとして窒素を用いたが、反応原料のトルエンとホルムアルデヒドの供給モル数に対して2から6倍の量加えた

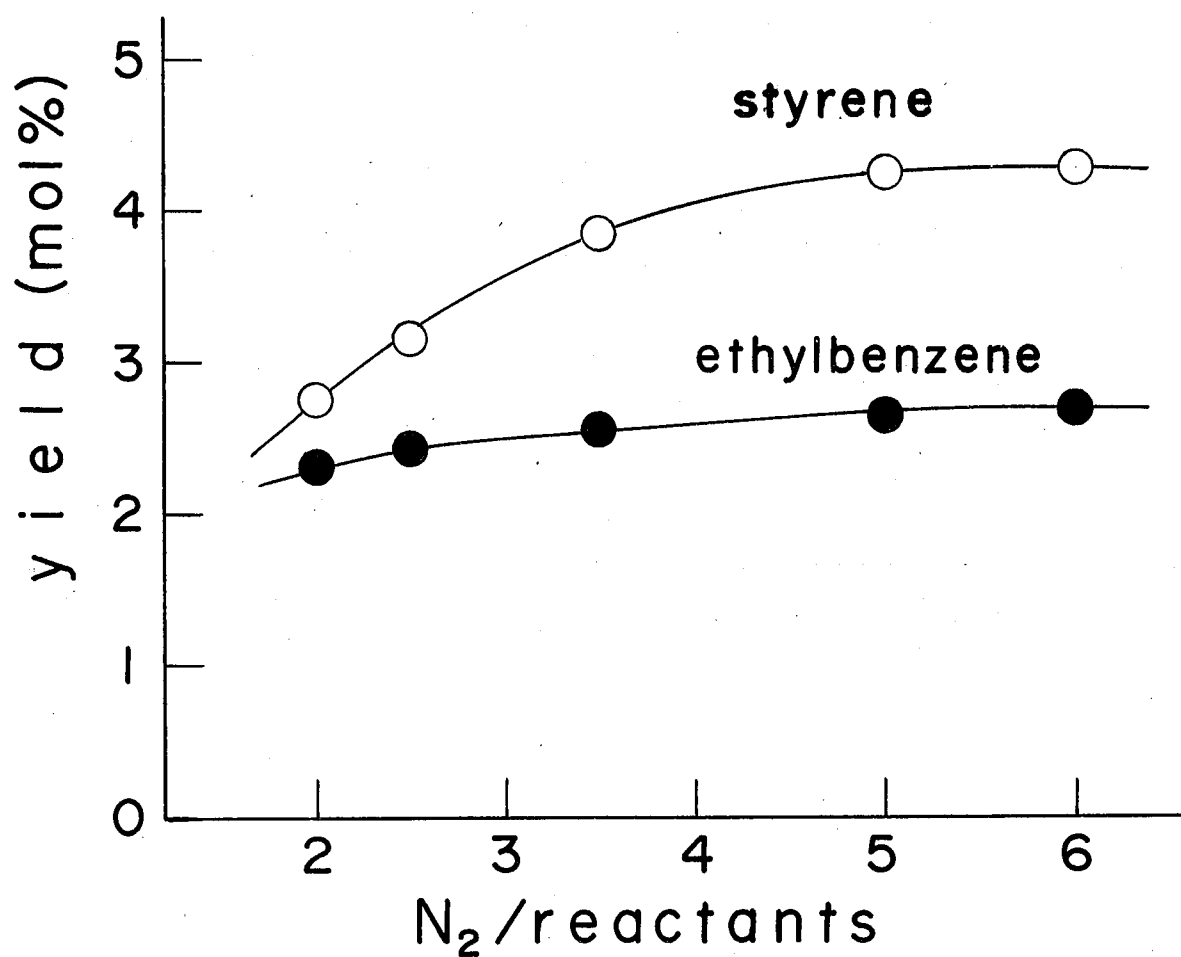


Fig. 4-2 Effect of Carrier Gas in the Alkylation of Toluene with Formaldehyde

reaction conditions

catalyst: KX, temperature: 400 °C, W/F: 25 g·hr/mol,

toluene/formaldehyde: 4.2, HCHOaq concentration: 20 wt%.

結果を図4-2に示す。メタールによるベンゼン核へのアルキル化反応の場合と同様、窒素を原料の5倍モル以上にすると、スチレンおよびエチルベンゼンの収率はほぼ一定となる。以後の実験では反応原料に対して5倍モルの窒素をキャリアガスおよび稀釈剤として用いた。

b) 反応温度

反応温度を350から500°Cまで変化させた結果をホルムアルデヒドおよびメタールをアルキル化剤に用いた場合についてそれぞれ図4-3および4-4に示す。側鎖アルキル化反応の反応温度による影響は両方のアルキル化剤で同じ傾向を有する。すなわちスチレンおよびエチルベンゼンの収率は、反応温度と共に増加して、425°Cで最大値を示す。425°C以上ではアルキル化剤の分解反応、および生成アルキルベンゼンの脱アルキル反応が促進されるため、アルキルベンゼンの収率は低下する。

c) 接触時間

接触時間のパラメーターとして第2章に定義した W/F (g.hr/mol) を用いた。 W/F を変化させた時の結果を図4-5と4-6に示す。スチレンとエチルベンゼン収率の合計はホルムアルデヒドの場合で $W/F = 25$ g.hr/mol 以上、メタールの場合で $W/F = 50$ g.hr/mol 以上でそれぞれほぼ一定となり、より大きな接触時間では、

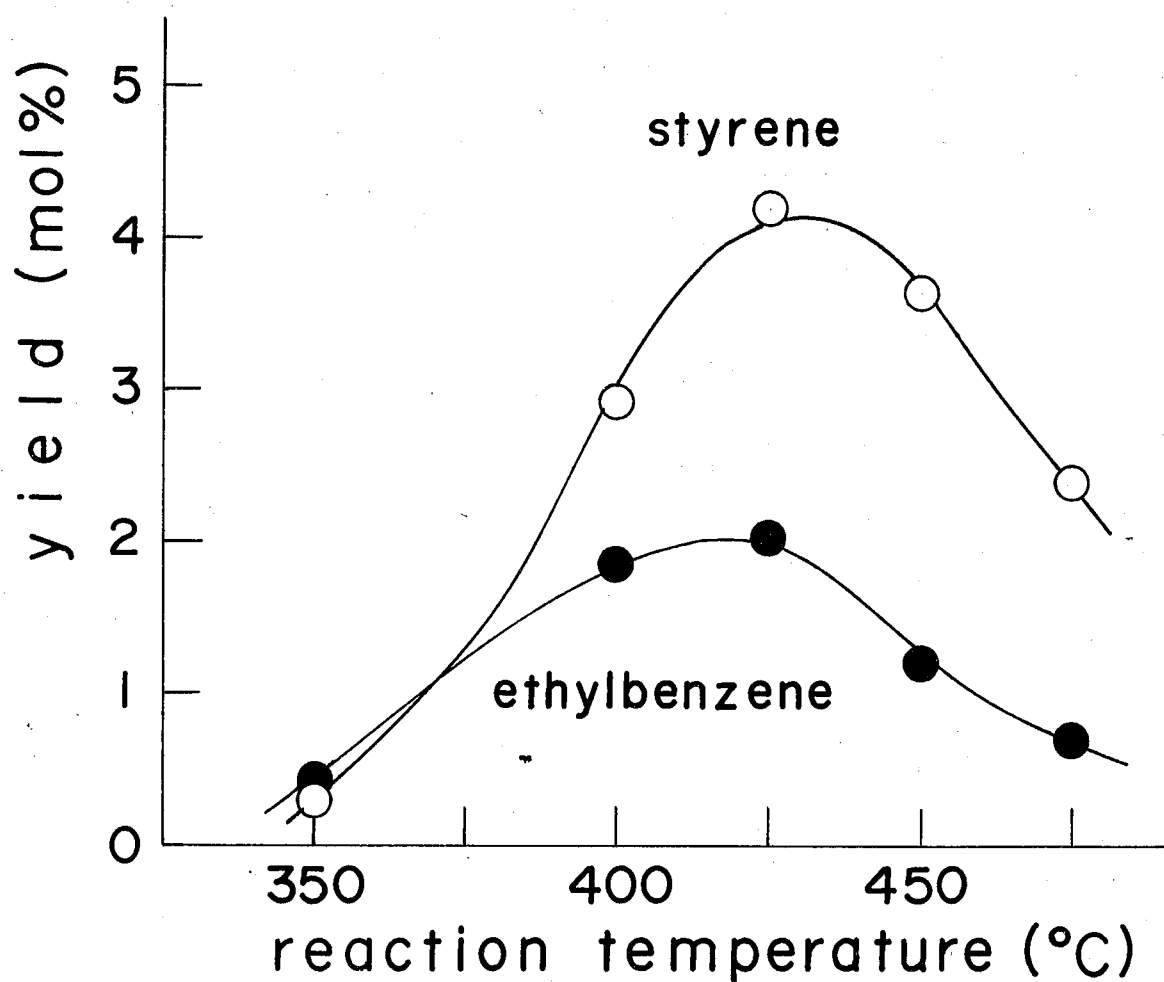


Fig. 4-3 Effect of Reaction Temperature in the Alkylation of Toluene with Formaldehyde

reaction conditions

catalyst: KX, W/F: 25 g·hr/mol, toluene/formaldehyde: 4.2,
HCHOaq concentration: 20 wt%.

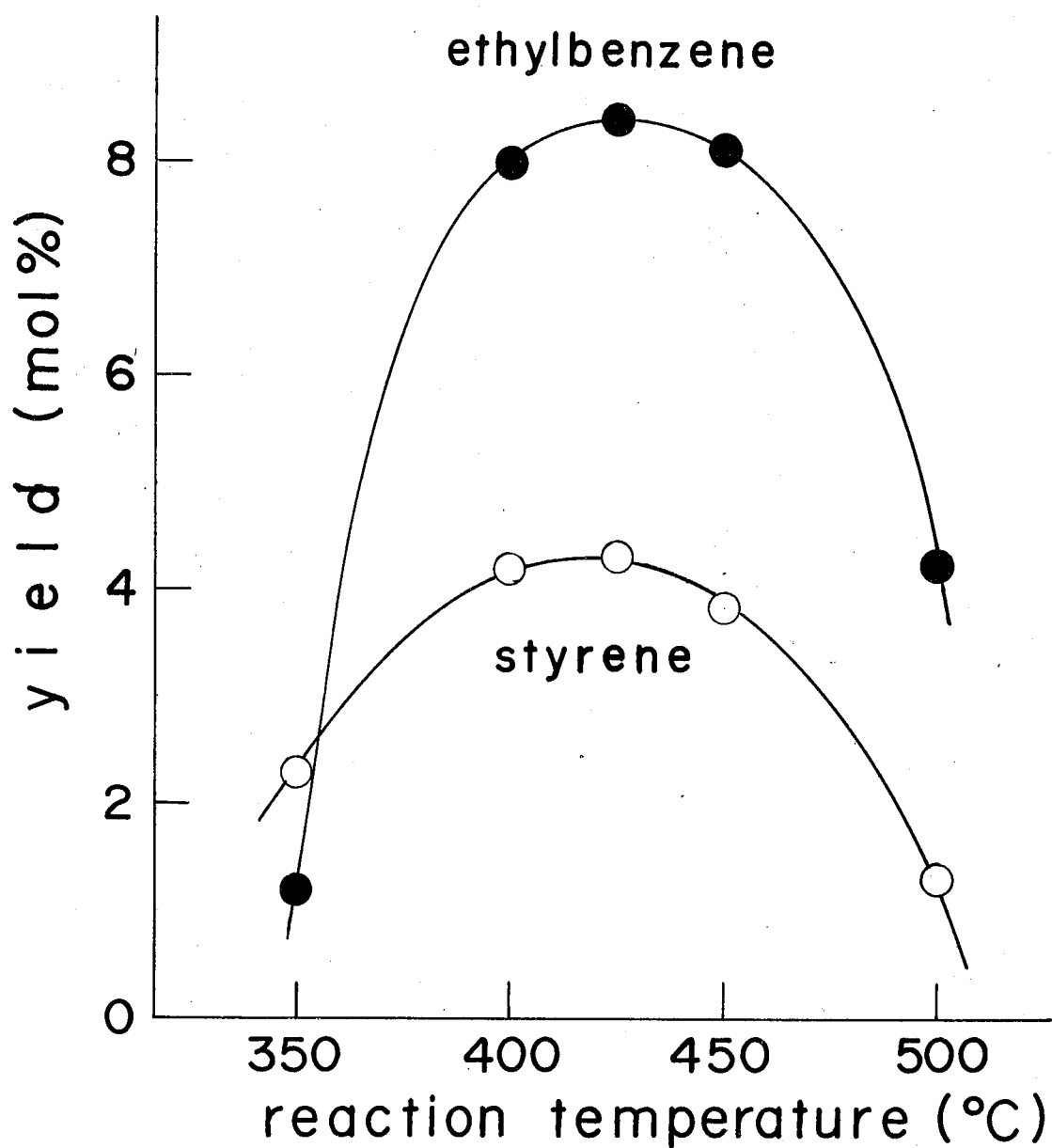


Fig. 4-4 Effect of Reaction Temperature in the Alkylation of Toluene with Methanol

reaction conditions

catalyst: RbX, W/F: 50 g·hr/mol, toluene/methanol: 3.

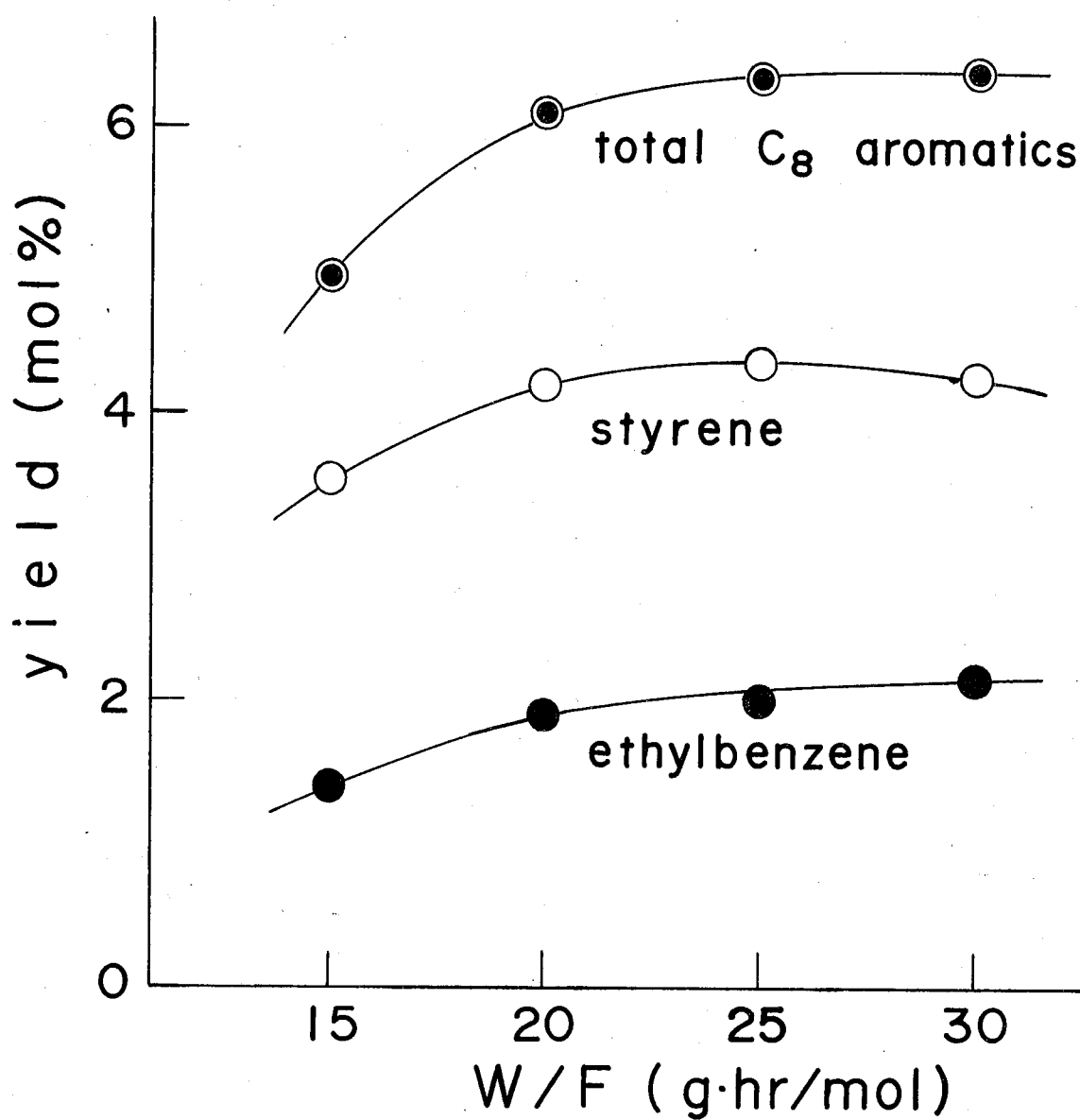


Fig. 4-5 Effect of Contact Time in the Alkylation of Toluene with Formaldehyde

reaction conditions

catalyst: KX, temperature: 425 °C, toluene/formaldehyde: 4.2, HCHOaq concentration: 20 wt%.

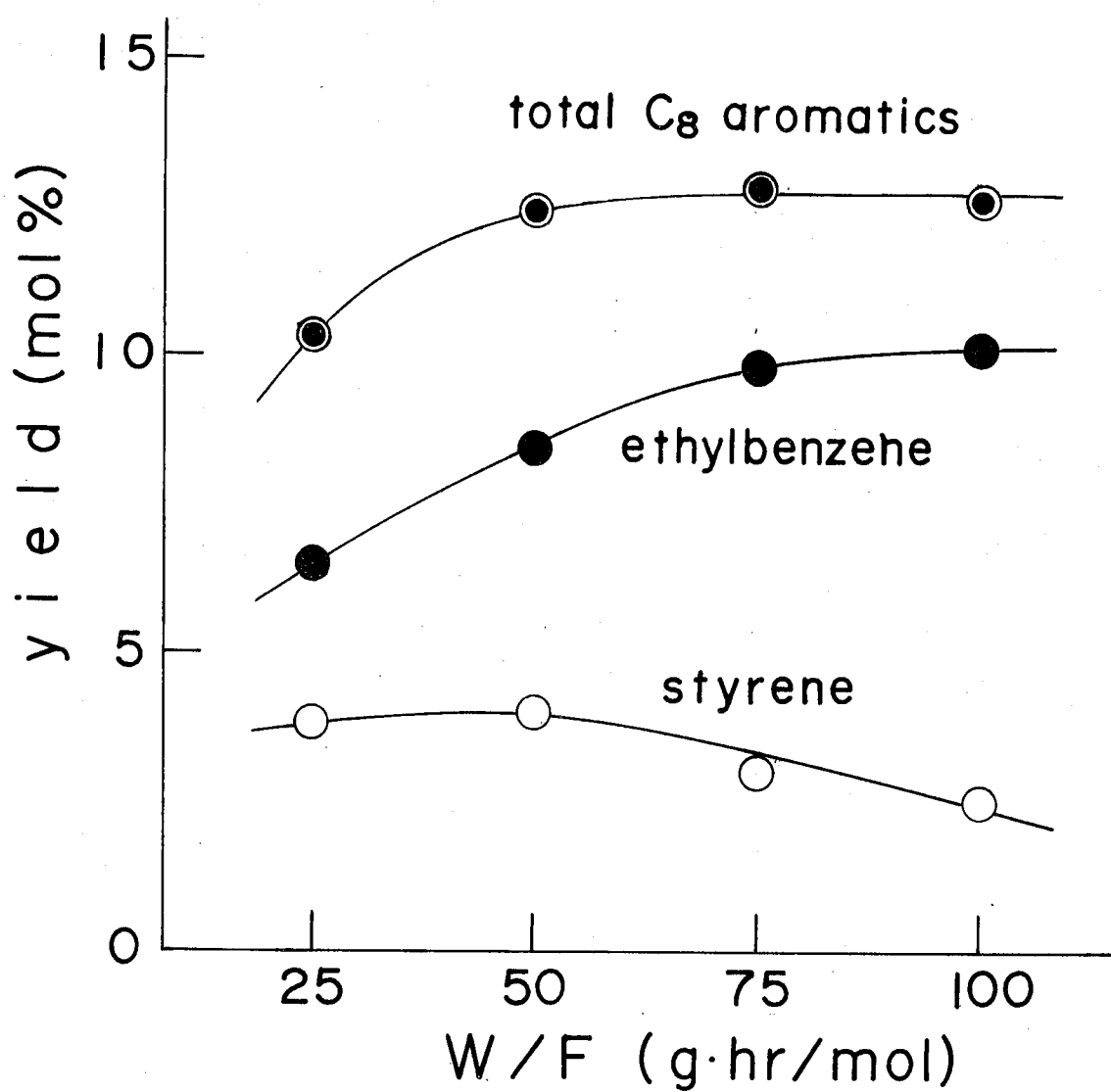


Fig. 4-6 Effect of Contact Time in the Alkylation of Toluene with Methanol

reaction conditions

catalyst: RbX, temperature: 425 °C, toluene/methanol: 3.

触媒活性の経時変化においてアルキル化反応の活性低下がゆるやかになるだけである。この現象は第2章におけるトルエンのベンゼン核へのアルキル化の場合と同じで、アルキル化剤が完全に消費されてしまったために、ある量以上の触媒は同時にアルキル化反応に有効に使用されないためである。しかしながらスチレンの収率はホルムアルデヒドの場合 $W/F=25$ で、メタールの場合 $W/F=50$ で最大となっているのに対して、エチルベンゼンの収率は W/F と共に増加する傾向にある。このことはエチルベンゼンがアルキル化で生成したスチレンの逐次的な水素化反応によって生成していることを暗示するものである。

d) トルエン対アルキル化剤のモル比

トルエン対ホルムアルデヒドまたはメタールのモル比を変化させた時のアルキルベンゼン収率を図4-7および4-8に示す。トルエン過剰になるにつれいずれの場合もスチレンおよびエチルベンゼンの収率は増加している。これはアルキル化剤のアルキル化反応への選択性がトルエン分圧を増加するとともに良くなっていることを示している。

e) ホルムアルデヒド水溶液濃度

ホルムアルデヒド水溶液の濃度を変化させた時の結果を図4-9に示す。水溶液中の濃度を高くするほどスチレンおよびエチルベンゼン収率は増加する。ここで水を反応系内に導入

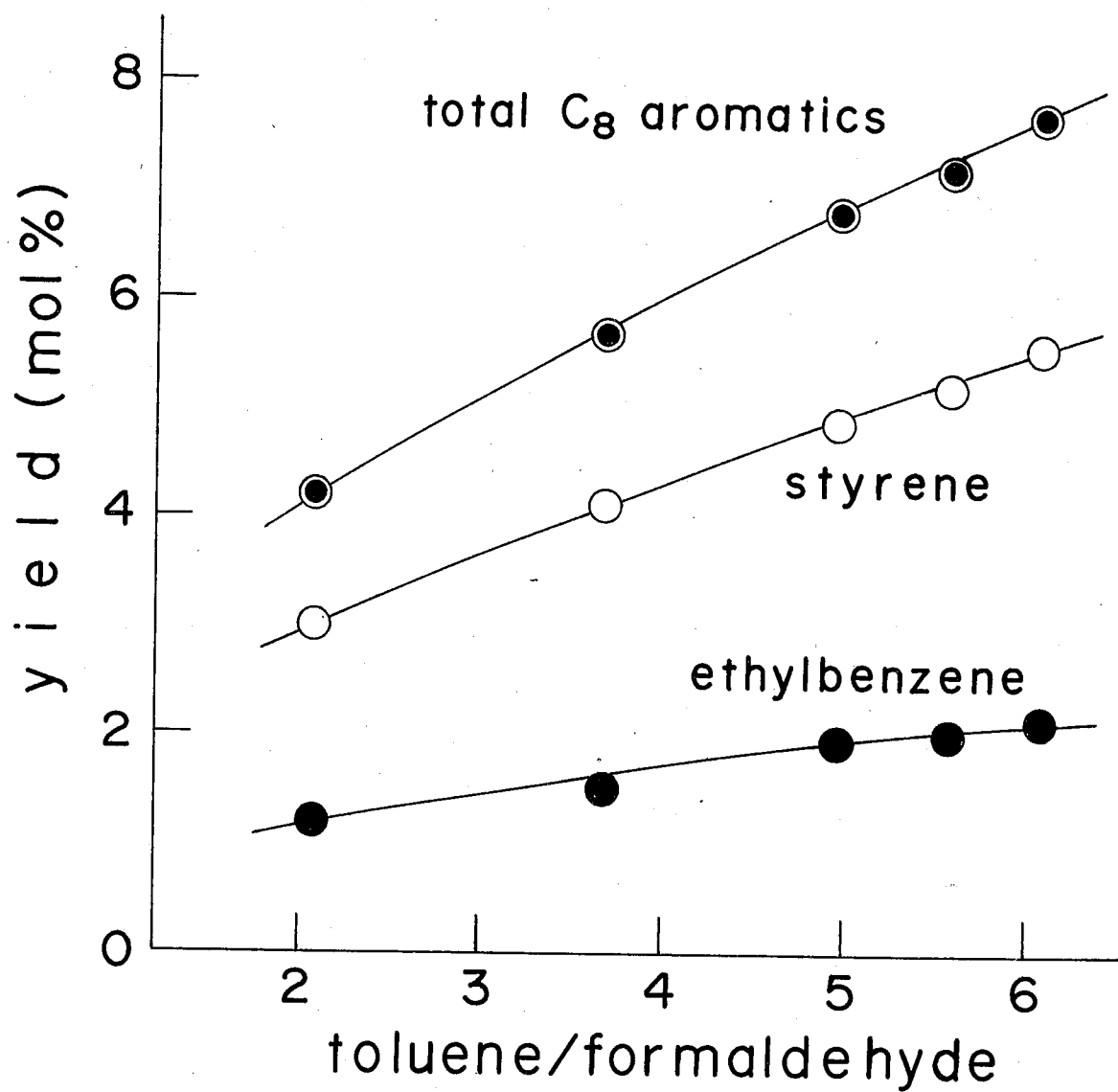


Fig. 4-7 Effect of Molar Ratio of Reactants in the Alkylation of Toluene with Formaldehyde

reaction conditions

catalyst: KX, temperature: 425 °C, W/F: 25 g·hr/mol,

HCHOaq concentration: 20 wt%.

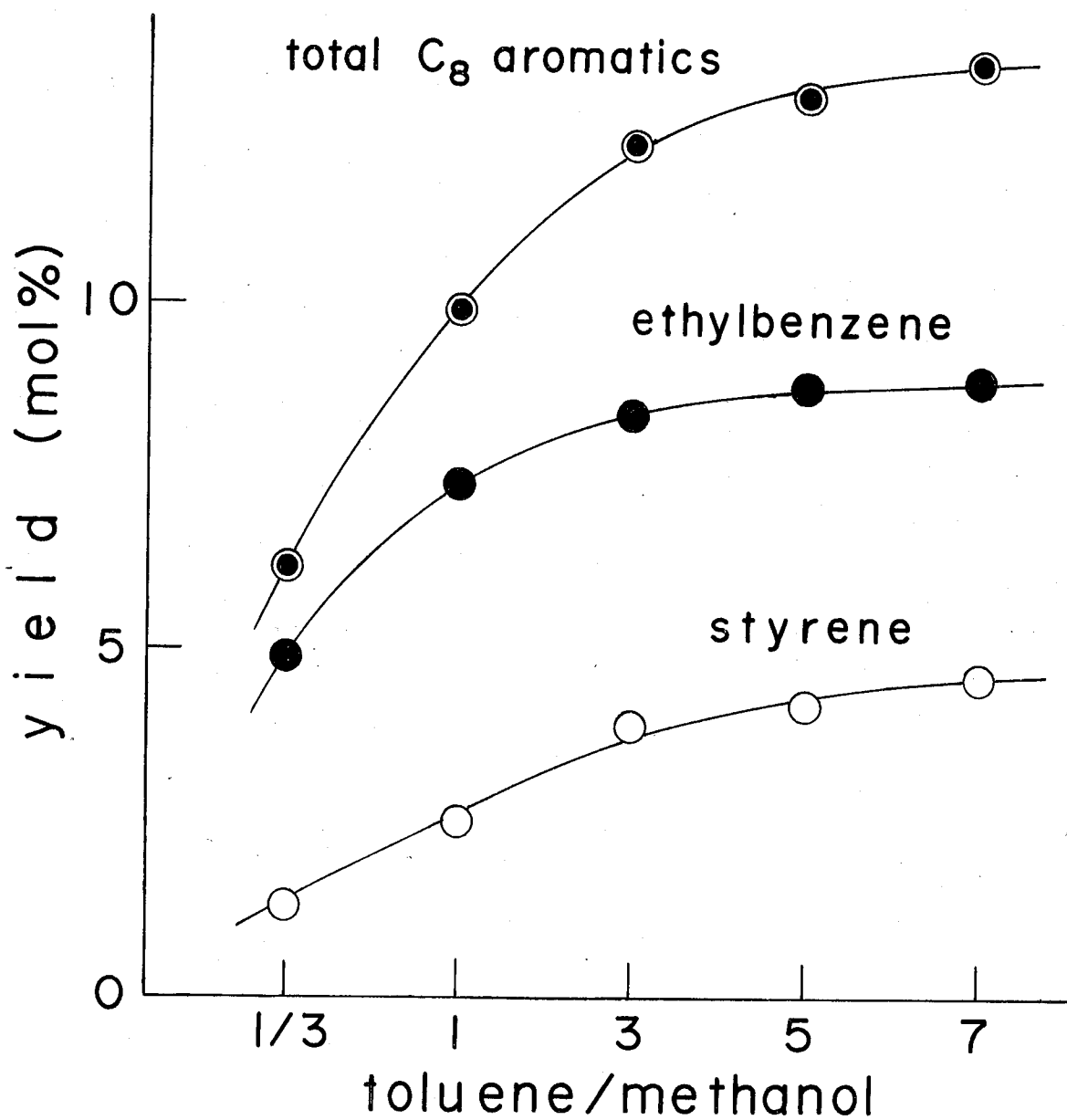


Fig. 4-8 Effect of Molar Ratio of Reactants in the Alkylation of Toluene with Methanol

reaction conditions

catalyst: RbX, temperature: 425 °C, W/F: 50 g·hr/mol.

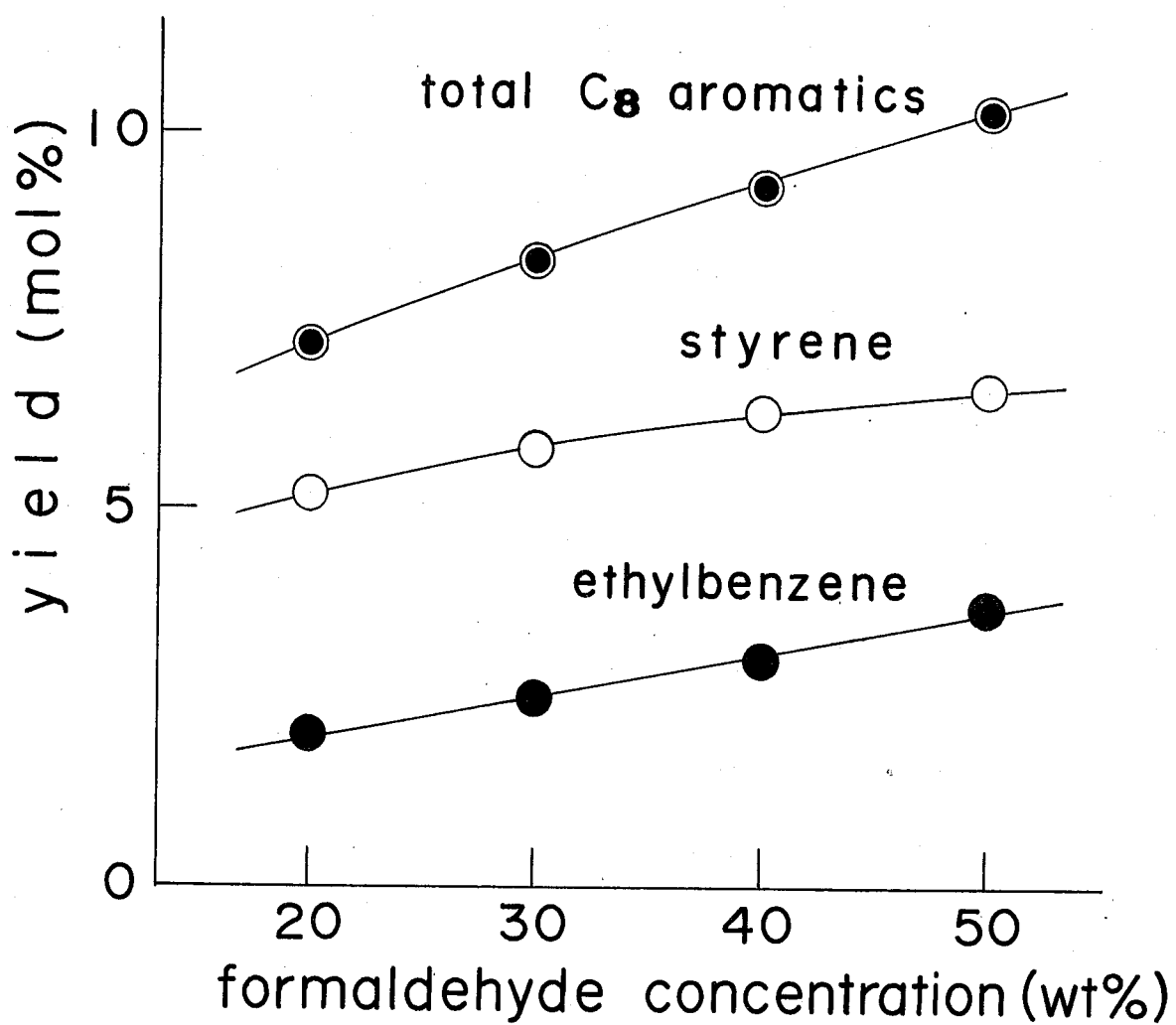


Fig. 4-9 Effect of Concentration of Formaldehyde in the Aqueous Solution

reaction conditions

catalyst: KX, temperature: 425 °C, W/F: 25 g·hr/mol,

toluene/formaldehyde: 6.

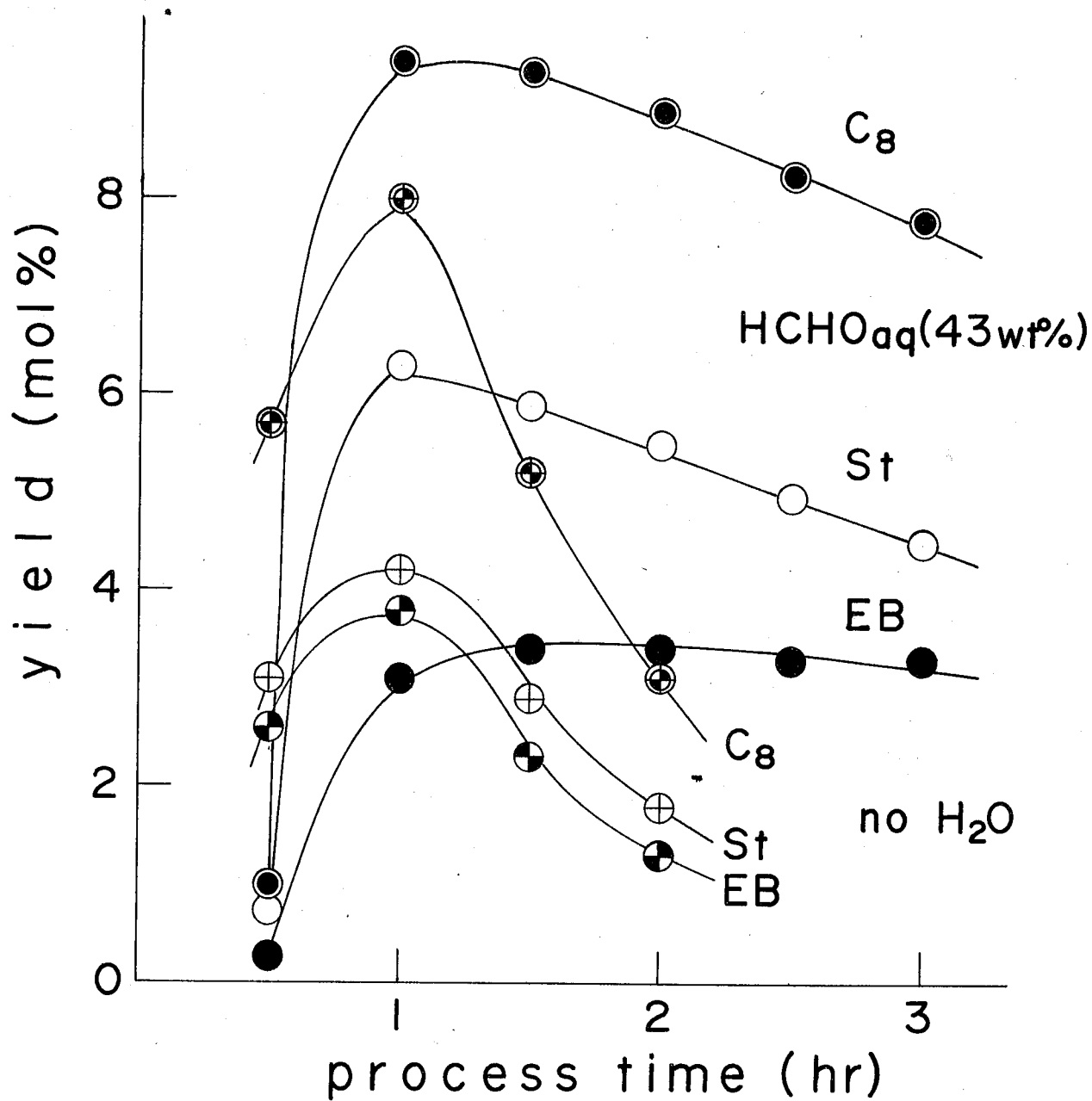


Fig. 4-10 Effect of Addition of Water in the Alkylation of Toluene with Formaldehyde

reaction conditions

catalyst: KX, temperature: 425 °C, W/F: 25 g·hr/mol,
toluene/formaldehyde: 6.

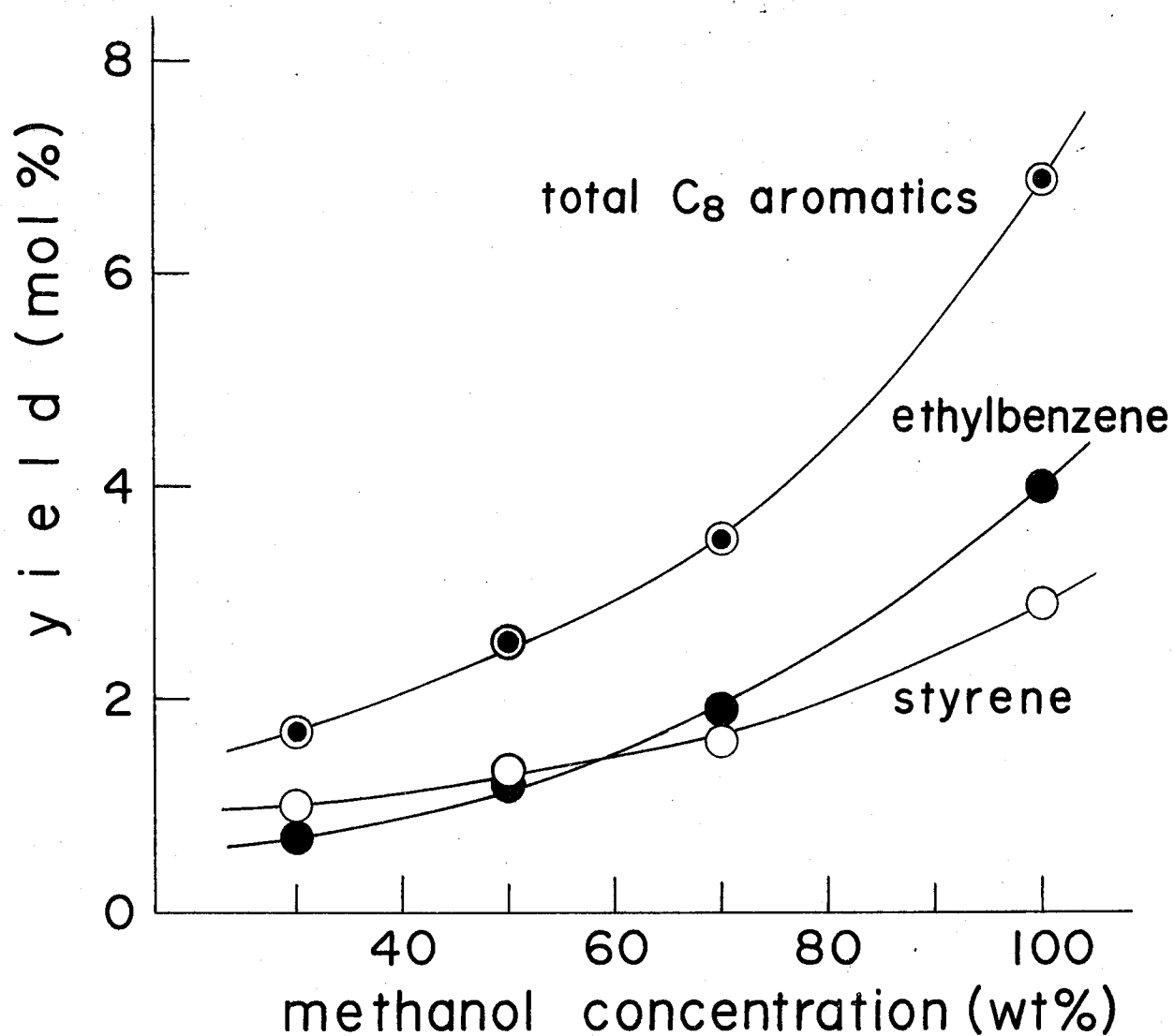


Fig. 4-11 Effect of Addition of Water in the Alkylation of Toluene with Methanol

reaction conditions

catalyst: KX, temperature: 425 °C, W/F: 25 g·hr/mol,

toluene/methanol: 3.

しないように、 α -ポリオキシメチレンを用いて反応を行ない、水の反応に対する効果について検討した。水溶液（ホルムアルデヒド濃度 43 wt%）の場合と比較して、その経時変化を図4-10に示す。反応初期における収率は水を添加しない場合の方が大きいが、収率の経時的な極大値は水溶液の場合より低く、その後の低下も著しい。これは水を添加しない場合には、触媒の劣化が激しく、少量の水の添加は触媒の劣化現象を緩和する効果があると思われる。メタールへ水を添加した結果を図4-11に示す。ここでは少量の水でも触媒毒となり、アルキル化反応の活性を低下させている。この相違は、ホルムアルデヒドはメタールに比較して不安定なため、炭素質の析出が反応中にメタールを用いた場合よりも多量に予想され、これをスチームが一部抑制しているためと思われる。

4.3.2 各種アルカリ金属ゼオライトの触媒活性

反応条件の検討結果より、ホルムアルデヒドをアルキル化剤として使用し KX を触媒とした場合、スチレン生成に最も適した反応条件は、反応温度 = 425°C 、 $W/F = 25 \text{ g. hr/mol}$ 、トルエン対ホルムアルデヒドのモル比 = 6 mol/mol、ホルムアルデヒド水溶液濃度 = 43 wt% であった。この反応条件下で、他のアルカリ金属ゼオライトを触媒としてホルムアルデヒドによるトルエンのアルキル化反応を行なった結果を表4-1に示す。

表 4-1 ホルムアルデヒドによるトルエンのアルキル化反応
における、アルカリ金属交換ゼオライトの触媒活性

ゼオ ライト	イオン 半径 (Å)	イオン 交換率 (%)	収 率 (mol%)					
			エチル ベンゼン	スチ レン	キシレン			ベン ゼン
					p-	m-	o-	
LiY	0.60	81	0	0	4.9	3.4	2.4	1.3
SK-40	—	—	0	0	2.5	1.5	1.4	0.5
NaY	0.95	—	TR.	TR.	0	0	0	0
KY	1.33	90	0.9	1.5	0	0	0	0
RBY	1.48	65	1.5	2.0	0	0	0	0
CsY	1.69	70	1.4	2.7	0	0	0	0
LiX	0.60	75	TR.	0	1.2	0.9	3.5	0.2
13X	—	—	1.3	0.6	0.5	0.2	0.2	TR.
NaX	0.95	—	1.5	0.8	0	0	0	0
KX	1.33	90	3.4	6.3	0	0	0	0
RBX	1.48	70	2.6	10.3	0	0	0	0
CsX	1.69	77	1.2	6.3	0	0	0	0

反応条件； 温度：425℃， W/F：25 g・hr/mol，

トルエン/ホルムアルデヒド：6，ホルムアルデヒド水溶液濃度：43 wt%

一才同じ反応条件下で，メタノールをアルキル化剤としてトルエンのアルキル化反応を行なった結果を表 4-2 に示す。

表示したように，アルキル化剤としてのホルムアルデヒドとメタノールとの相違点は，ホルムアルデヒドの才がアルキル化の反応性に富んでいる点と，生成するアルキル化生成物において，スチレンは

13X および NaX 触媒の場合を除いて、エチルベンゼンが常に多く生成してくるが、メタロールでは NaX のようにエチルベンゼンの収率は常にスチレン収率を上回ることである。

表 4-2 メタロールによるトルエンのアルキル化反応における、アルカリ金属交換ゼオライトの触媒活性

ゼオ ライト	イオン 半径 (Å)	イオン 交換率 (%)	収 率 (mol%)					
			エチル ベンゼン	スチ レン	キシレン			ベン ゼン
					p-	m-	o-	
LiY	0.60	81	0	0	1.1	1.0	3.1	TR.
SK-40	—	—	0	0	1.2	0.4	1.4	TR.
NaY	0.95	—	TR.	TR.	0	0	0	0
KY	1.33	90	1.4	0.6	0	0	0	0
RBY	1.48	65	1.4	1.6	0	0	0	0
CsY	1.69	70	2.0	1.7	0	0	0	0
LiX	0.60	75	0	0	1.2	0.4	1.1	TR.
13X	—	—	0.1	0.5	0.19	0.05	0.36	TR.
NaX	0.95	—	0.8	3.3	0	0	0	0
KX	1.33	90	5.1	1.9	0	0	0	0
RBX	1.48	70	6.8	4.2	0	0	0	0
CsX	1.69	77	TR.	1.2	0	0	0	0

反応条件；温度：425°C，W/F：25 g.hr/mol，トルエン/メタロール：6

しかしながら、その他の点ではホルムアルデヒドとメタロールの両方で類似した結果を得ている。

この反応における特徴的な点は、イオン交換したアルカリ金属の種類によつて生成するアルキルベンゼンの種類が異なる点である。すなわち Li で交換した X および Y 型セオライト、それに SK-40 では、キシレンのみが生成し、スチレンおよびエチルベンゼンは生成しない。13X ではキシレンとスチレンおよびエチルベンゼンの混合物が生成する。そしてその他の Na, K, Rb, Cs で交換した X および Y 型セオライト触媒では、スチレンとエチルベンゼンのみが生成し、キシレンの生成は認められなかった。SK-40 および 13X によるキシレン生成は、さらにこれらのセオライトを Na でイオン交換処理をした NaY および NaX ではキシレンが生成していないことから考えて、市販セオライト中には不純物として多価カチオンが含まれ、これが反応に影響しているものと思われる。また以上の実験結果を前述の Sidorenko らの結果と比較してみると、彼等の結果では、どのアルカリ金属セオライト触媒を用いても常にキシレンの生成が認められる点が我々の結果と大きく異なる点である。彼等の触媒はイオン交換率が 60% 程度と低いことが、K, Rb, Cs 交換セオライトで、キシレンが生成する原因かもしれない。

ホルムアルデヒドによるトルエンのアルキル化反応において、イオン交換率の触媒活性におよぼす影響について、KX 触媒を用いて検討した結果を表 4-3 に示す。

表 4-3 KX ゼオライトの触媒活性におよぼすイオン交換率の影響

イオン 交換率 (%)	収 率 (mol%)			
	エチルベンゼン	スチレン	キシレン	合計
0 (13X)	1.3	0.6	0.9	2.8
47	3.4	5.1	0	8.5
62	3.5	5.9	0	9.4
69	3.4	6.1	0	9.5
81	3.5	6.1	0	9.6
90	3.4	6.3	0	9.7

反応条件; 温度: 425°C, W/F: 25 g.hr/mol, H₂イン/ホルムアルデヒド: 6,
ホルムアルデヒド水溶液濃度: 43 wt%, 触媒: KX

表示したようにイオン交換率の増加と共にアルキル化反応の触媒活性も増加している。しかしながらイオン交換率約60%以上ではその増加の割合はいたって少ない。そして47%という低いイオン交換率の場合にもキシレンの生成は認められず, SidorenkoらがKXにおいてキシレンの生成を認めた原因は、たとえば交換イオン中に多価カチオンが不純物として含まれる, などの他の原因を考えなければならぬ。

表4-1 および 4-2 より, キシレンが生成するのはLiYとLiX, それに不純物として多価カチオンを含んでいると思われるSK-40と13Xであり, LiYはLiXよりもキシレン生成に対する触媒活性

は大きい。スチレンおよびエチルベンゼン生成に関しては、 $Na < K < Rb < Cs$ の順に触媒活性は大きくなる。ただし CsX は予想よりも低い触媒活性しか示していないが、ここで用いた CsX では、結晶構造が一部破壊されていることが X 線回折より認められ、セオライトとしての効率が悪くなっていることが、低い触媒活性の原因であると思われる。またトルエン側鎖へのアルキル化反応に対する触媒活性と、交換カチオンのイオン半径で見ると、イオン半径の大きいアルカリ金属カチオン程触媒活性が大きいことがわかる。この傾向はトルエンの核アルキル化によるキシレン生成についてのアルカリ土類金属カチオンでみられる、イオン半径が小さいほど、触媒活性が大きいという関係(表 2-2)とは逆になっている。また X 型セオライトの方が通常 Y 型セオライトよりも触媒活性が高く、このことも又、固体酸性によって促進される反応における触媒活性の傾向とは明らかに異なる。このようにキシレン生成とスチレン生成に対する触媒活性の規則性は逆の関係にある、それぞれの触媒活性点は異質のものであることが予想される。

4.3.3 キシレン生成に対する触媒作用

a) アルカリ金属交換セオライト触媒の固体酸性

トルエンのベンゼン核へのアルキル化は酸性触媒により促進されることは前述の通りである。そこでキシレンを生成する Li^+ ,

LiX, SK-40 および 13X における固体酸性について検討した Hall ら³³⁾は市販 Naゼオライトである SK-40 および 13X には微量の多価カチオンが不純物として含まれ、これによって生じた固体酸性が、触媒作用を行なうことがあると指摘している。また LiY において酸性の水酸基が存在することを Watanabe ら³⁴⁾は認めている。しかしながら Ward³⁵⁾はヒリジンを吸着させたアルカリ金属交換ゼオライトの赤外吸収を測定した結果、これらのゼオライトには Brønsted 酸点も Lewis 酸点も存在しないと報告している。そこであらためて、ヒリジンを用いた赤外吸収法によるアルカリ金属交換ゼオライトの触媒酸性度を測定した結果、キシレンと生成する LiY, LiX, SK-40, 13X には酸点の存在が認められた。一オスチレンおよびエチルベンゼンだけを生成する他のアルカリ金属交換ゼオライトでは、酸点の存在は検知できなかった。

酸の存在が認められた各ゼオライトについて、Brønsted 酸点を表わす 1545 cm^{-1} および Lewis 酸点を表わす 1450 cm^{-1} それぞれの測定された相対的吸収強度、および Lewis 酸点から Brønsted 酸点へと転化する際の転化係数: 1.54 ³⁶⁾ を用いて Brønsted 酸に換算した相対的全酸性度を表 4-4 に示す。この相対的全酸性度とキシレン収率との関係を示したが図 4-12 である。アルキル化剤としてホルムアルデヒドを用いた場合も、メタールを用いた場合も、芝に良い

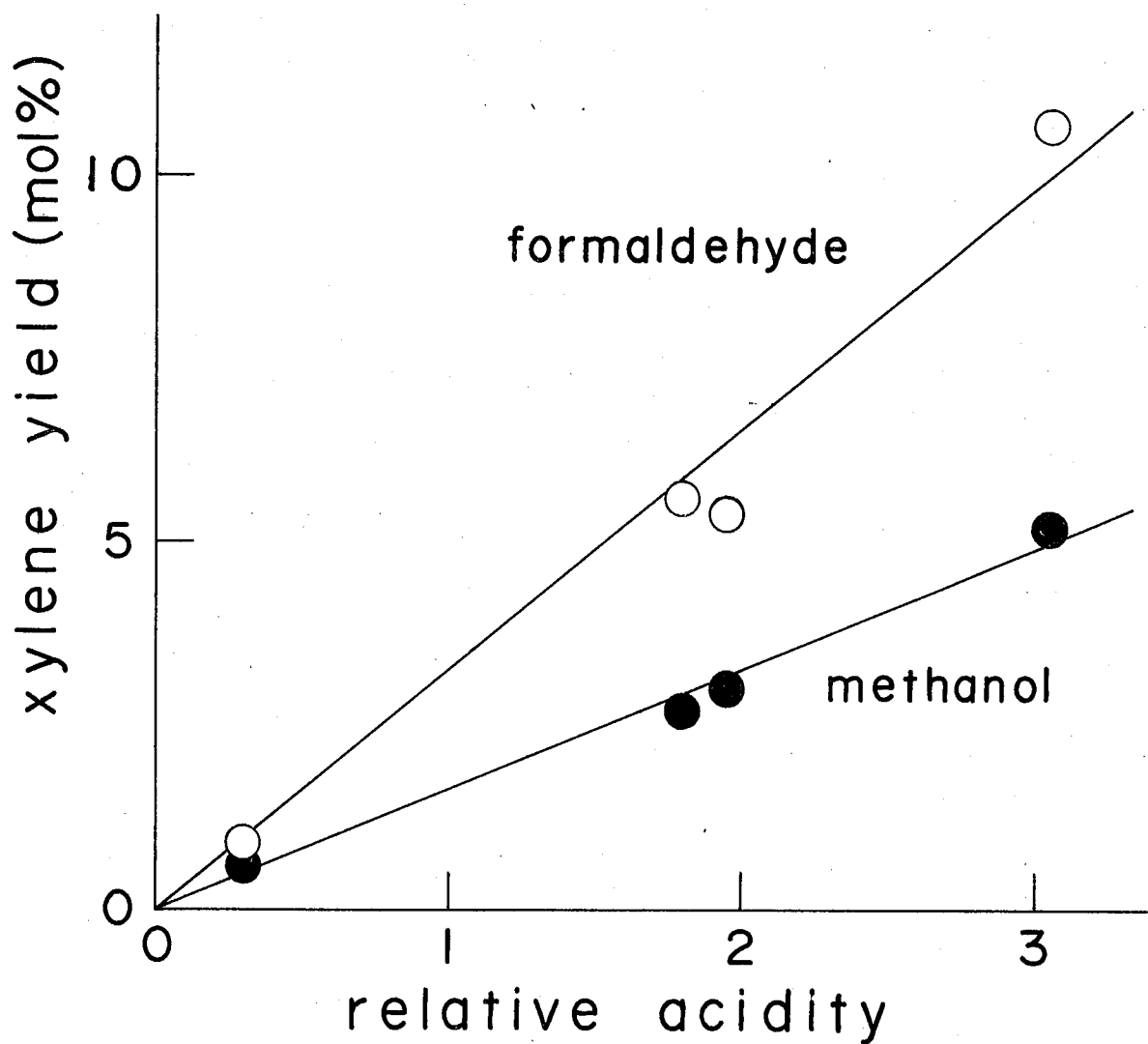


Fig. 4-12 Relation of Xylene Yield and Relative Acidity of Catalyst

reaction conditions

temperature: 425 °C, W/F: 25 g·hr/mol, toluene/methanol or formaldehyde: 6, HCHOaq concentration: 43 wt%.

直線性を示す。これは図 2-28 の場合と同様の結果であり、キシレン生成にはゼオライト触媒の固体酸性が大きく寄与していることを明白に示している。

表 4-4 吸着ポリジンの相対的吸収強度および
ゼオライトの相対的全酸性度

ゼオ ライト	相対的吸収強度*		相対的全酸性度** (g^{-1})
	1545 cm^{-1}	1450 cm^{-1}	
LiY	0.018	0.028	3.05
SK-40	0.010	0.019	1.95
LiX	0.005	0.020	1.80
13X	0	0.004	0.30

* ポリジンを吸着させた後、さらに水蒸気で処理した試料を用いた。(4.2.5 参照)

** Lewis 酸点から Brønsted 酸点へと転化する時の転化係数 1.54 を用いて Brønsted 酸に換算したゼオライト 1g 当りの相対的全酸性度

b) Li ゼオライトの固体酸性発現機構

アルカリ金属イオン交換ゼオライト中で、Li ゼオライトだけが、カルボニウムイオン機構により進行すると思われる反応に対して触媒作用を示す例は、その他にも Hall³⁷⁾ の n -ブテン異性化反応の研究においても観測されている。

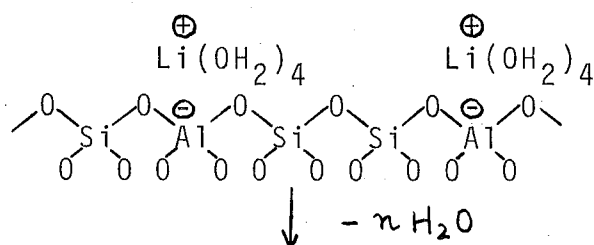
Li が他のアルカリ金属と異なる特徴的な点は、Li イオンのイオン半径が小さく、水との強い親和力を有していることである。

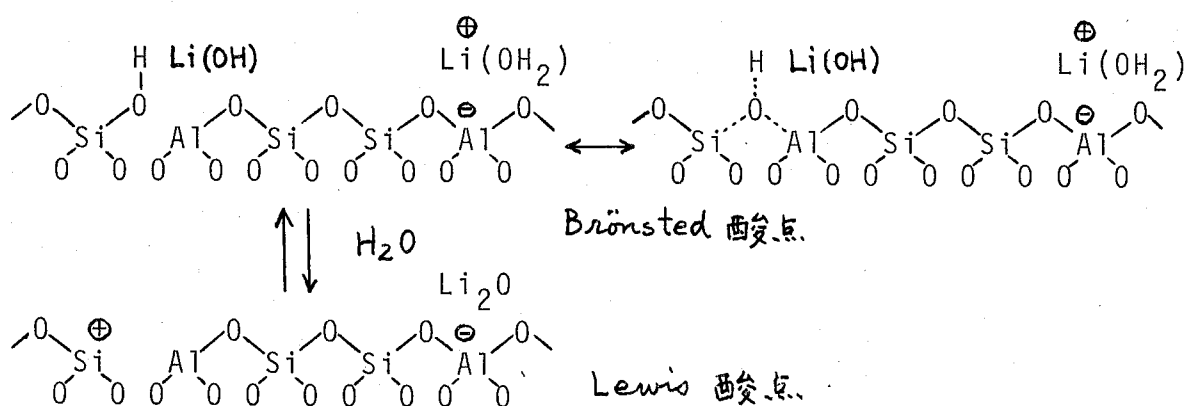
表4-5にアルカリ金属イオンのイオン半径，水和熱，水和イオンの半径，水和数を示す。

表4-5 アルカリ金属イオンの水との親和力³⁸⁾

アルカリ金属イオン	イオン半径 (Å)	水和熱 (kcal/mol)	水和イオン半径 (Å)	水和数
Li	0.60	120.3	2.50	4.25
Na	0.95	96.5	2.17	2.9
K	1.33	76.5	1.75	1.2
Rb	1.48	69	1.53	0.5
Cs	1.69	62	1.47	0

表示したごとく Li イオンは水との親和力が非常に強く，水和数は4であり，逆に Cs イオンでは非常に弱く，水和数は零である。このように Li イオンは水和した形でイオン交換され，この点では他の多価カチオンと類似している。よこせゼオライトの性質上 Li イオンに水和した水分子は，焼成処理により一部分極して $\text{Li}(\text{OH})$ とシラノール基を形成し，このシラノール基が Brönsted 酸点となり，これをさらに焼成すると，脱水反応がさらに進んで Li_2O と Lewis 酸点とを形成すると考えられる。





4.3.4 スチレンおよびエチルベンゼン生成に対する触媒作用

メタールおよびホルムアルデヒドによるトルエンの側鎖へのアルキル化は触媒の固体酸性による。寄与は少ないことがヒロジンをを用いた赤外吸収法による固体酸性の測定結果より判明した。通常芳香族側鎖へのアルキル化は、高温でラジカル³⁹⁾的に進行するか、あるいはアルカリ金属またはその塩基性化合物⁴⁰⁾によって促進される。

NaX (XはF, Cl, Br, I) セオライトは、触媒としてセオライトが研究された初期から、その cracking 生成物の分布より、ラジカル反応を促進する¹⁾といわれてきた。本アルキル化反応では、反応条件が 425°C という比較的高い温度を中心とするため、ラジカル反応が進行する可能性がある。しかしながら、もしスチレンの生成がラジカル機構により進行するならば、当然併発すると思われる脱アルキル反応によるベンゼンの生成が認められないこと(表4-1および4-2 参照)、また側鎖へのアルキル化が非常に選択的に起こり、ベンゼン核へのアルキル化によるキシレンの生成が全く認められないことから、ラジカル反応が起っている可能性は非常に低い。

と判断した。

a) メタールまたはエチレンによる各種芳香族炭化水素の側鎖アルキル化反応

アルカリ金属交換セオライトによる芳香族側鎖へのアルキル化反応をより詳しく検討するために、トルエン以外の芳香族あるいはアルキル化剤としてエチレンを用いた時の結果を表4-6に示す。

表4-6 メタールあるいはエチレンによる芳香族のアルキル化反応

芳香族 (A)	アルキル化剤 (B)	(A)/(B)	収 率 (mol %)	
			o-エチルトルエン	o-メチルスチレン
o-キシレン	メタール	3/1	6.5	3.0
m-キシレン	メタール	3/1	m-エチルトルエン	m-メチルスチレン
			10.0	3.3
p-キシレン	メタール	3/1	p-エチルトルエン	p-メチルスチレン
			6.4	1.5
エチルベンゼン	メタール	3/1	クメン	α-メチルスチレン
			0.8	0.6
トルエン	エチレン	1/3	n-プロピルベンゼン*	
			0.5	

* n-プロピルベンゼンの収率はトルエンを基にして算出した。

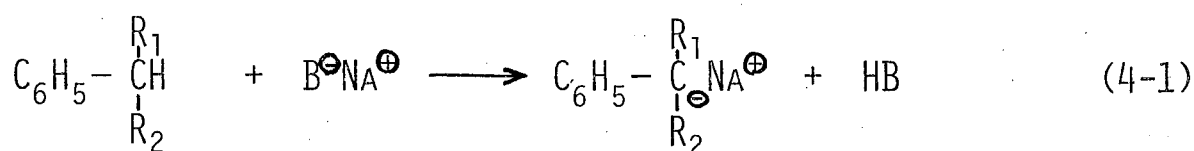
反応条件; 温度: 425℃, W/F: 50 g·hr/mol, 触媒: RbX

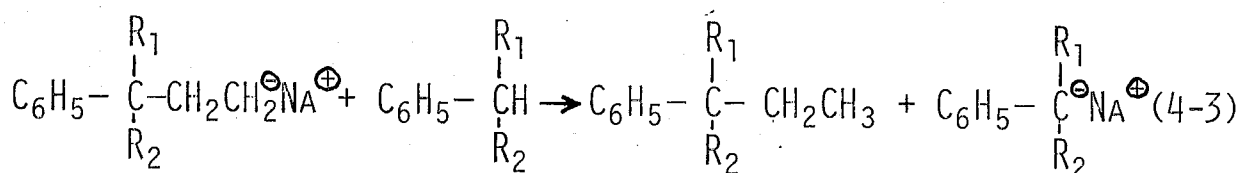
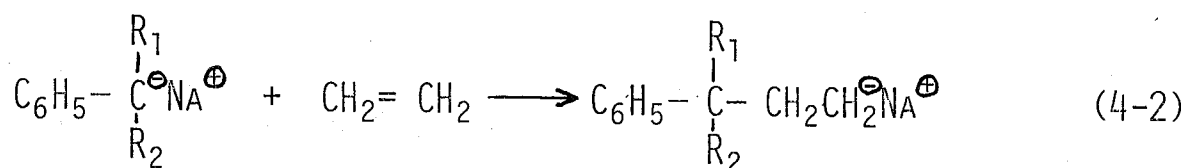
なお C₂ 以上のアルコールおよびアルデヒド類は, ここで用いた反応

条件下では反応せず、オレフィン類もプロピレンではアルキルベンゼン類の生成は認められない。これには側鎖の大きいアルキル芳香族の生成は狭いゼオライト細孔内では不利になるという要因も考えられる。

表 3-5 より芳香族側鎖アルキル化反応の特徴点を次の通り挙げる事ができる。エチレンによるトルエンのアルキル化反応では *n*-プロピルベンゼンが選択的に生成することから、アルキル化剤をアルデヒド、アルコール、オレフィンと変化させても側鎖アルキル化の反応機構には変化がないと思われる。キシレン各異性体のメタールによる側鎖アルキル化反応では、塩基度の高い *m*-キシレンが最も反応性が高い。エチルベンゼンのメタールによるアルキル化生成物がクメンと *o*-メチルスチレンであることから、芳香族側鎖の α 炭素に反応が起る。

b) ゼオライト触媒によるトルエンの側鎖アルキル化反応の機構
前項で述べた特徴から、Pines⁴¹⁾ による下記のトルエンがアルカリ金属によりメタル化されるという、アルカリ金属化合物触媒でのオレフィンによる芳香族側鎖のアルキル化反応の機構が、基本的には本反応にそのまま適用できると思われる。



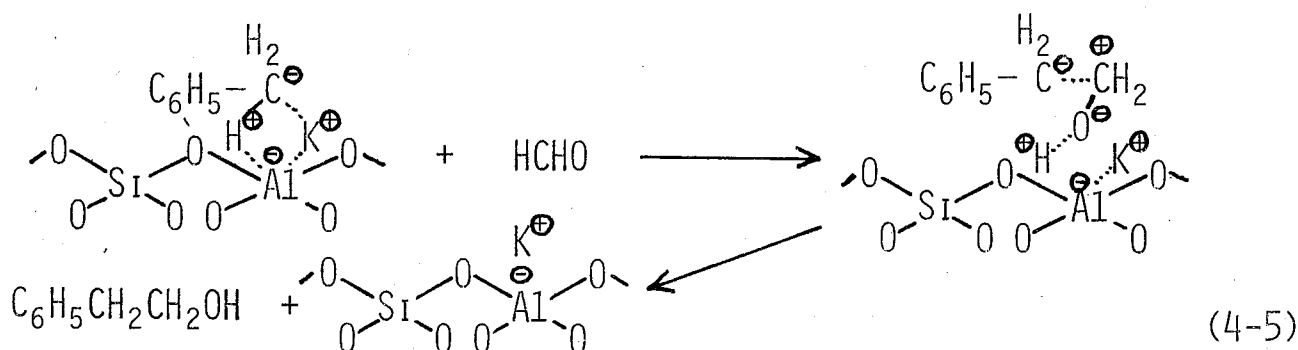
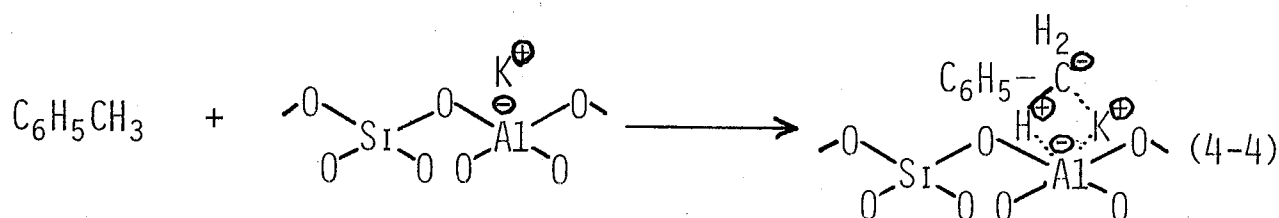


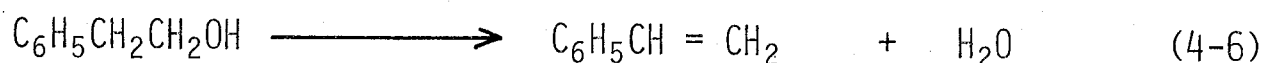
アルカリ金属交換セオライト 触媒を用いた場合に、上記の反応機構を適用するためには、芳香族側鎖の α 炭素から H^+ を引き抜く塩基点と、生成したカルボアニオンを安定化するアルカリ金属カチオンが必要である。アルカリ金属カチオンはセオライト結晶格子中に存在するため、アルカリ金属交換セオライトの塩基性について検討した。

まず「クレゾール・レッド」(変色域 pH 7.2 ~ 8.8) および「チモルフタレイン」(変色域 pH 9.3 ~ 10.5) それぞれのエタノール溶液を指示薬として、500°C で焼成した X 型セオライトの塩基性を調査した。その結果 KX では「クレゾール・レッド」の場合に塩基性色を示し、RbX では両指示薬共に塩基性色を示した。そこで酸として安息香酸を、そして指示薬に「クレゾール・レッド」を用いて、滴定法により KX および RbX の固体塩基性度を測定したが、いずれも 0.01 meq/g 以下の塩基量しか示さなかった。しかしながら、指示薬の呈色から、KX および RbX には塩基点が存在することが判明した。

ゼオライト結晶格子中ではアルカリ金属カチオンは四配位の Al と 1 対 1 で結合している。そしてアルカリ金属の電気陰性度は $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ の順であるが、電気陰性度が低いほど電子の偏在化が起こり、四配位 Al の電子密度は高くなる。このため四配位 Al は Brønsted 塩基として H^+ を引きつける力は大きくなると予想される。一方アルカリ金属カチオンの電子密度は低く、その結果カルボアニオンとの相互作用は大きい。また K, Rb, Cs ゼオライトではカチオンと水との親和力は小さく、焼成により容易に水和水が除かれ、四配位の Al およびアルカリ金属イオンの周囲には水分子はほとんど存在せず、Al による H^+ の引き抜きやカチオンによるカルボアニオンの安定化に対する水の妨害は少ないと考えられる。

以上のことから、トルエンの側鎖メチル基へのホルムアルデヒドによるアルキル化反応の機構を次のように推定した。





ここで生成したスチレンは水素化されてエチルベンゼンへと一部転化する。なお反応中間体と仮定した 2-フェニルエチルアルコールを RbX 触媒を用いて 425°C で反応させるとスチレンとエチルベンゼンを主に生成する。さらにスチレンはアルキル化反応と同じ反応条件下で自己水素化されてエチルベンゼンを生成するが、逆エチルベンゼンの脱水素は非常に少ないことを確認した。またメタノールはアルキル化と同じ反応条件下でホルムアルデヒドへと転化する。ことから、アルキル化剤にメタノールを用いた場合でも、スチレンの生成はホルムアルデヒドを経由する反応によるものと考えられる。しかしながら、メタノールを用いたアルキル化反応では、エチルベンゼンの収率がスチレン収率とほとんどの場合上廻ることから、一部はメタノールが直接トルエンと脱水縮合反応によりエチルベンゼンを生成していることも考えられる。

4.3.5 酸性物質および塩基性物質の添加効果

今までの考察より、キシレンの生成には触媒の酸性質が、そしてスチレンの生成には触媒の塩基性質がそれぞれ大きく寄与していると推定される。そこで酸性物質として塩化水素、塩基性物質としてピリジンおよびアニリンを用いて、アルカリ金属交換ゼオライトの触媒活性に対する添加効果を検討した。

結果を表 4-7 に示す

表 4-7 メタールによるアルキル化反応における 酸性生物質
および塩基性物質の添加効果

ゼオ ライト	添加 物質	収 率 (mol %)			
		エチルベンゼン	スチレン	キシレン	ベンゼン
LiY	HCl	0	0	34.4	7.1
KY	HCl	0	0	9.5	1.0
RbY	HCl	0	0	8.7	TR.
CsY	HCl	0	0	6.6	TR.
LiX	ピリジン	0	0	2.9	TR.
RbX	ピリジン	3.1	3.0	0	0
LiY	アニリン	0	0	TR.	0
KX	アニリン	5.5	2.5	0	0
RbX	アニリン	7.3	5.8	0	0

反応条件； 温度：425℃， W/F：25 g.hr/mol， トルエン/メタール：6
塩化水素を LiY 触媒を用いた反応系に加えると キシレンの収率は
大きく増加する。そして添加しない場合には スチレンとエチルベン
ゼンを選択的に生成する。KY, RbY, CsY 触媒 (表 4-2 参照)
による反応系に 塩化水素を添加すると， スチレンおよびエチルベン
ゼンの生成は完全に抑制され， しかも キシレンが生成してくる。
これは第 2 章でも述べたように， 塩化水素は ゼオライトと結
ついて Brønsted 酸点を形成すると同時に， アルカリ金属カチオ
ンは Cl^- と結合してしまい， 側鎖アルキル化の活性点が被毒

されるためと思われる。ピリジン添加の場合には LiX および RbX は同じ様に一部被毒される。これは LiX の酸点はピリジンの塩基性で被毒されるが、反応が比較的高温で行われるため、吸着したピリジンの一部は脱離してしうために完全には被毒されない。 RbX はピリジン吸着による赤外吸収スペクトルで 1440 cm^{-1} 付近にその吸収が示される Rb^+ イオンとピリジンとの相互作用を有している。このようにピリジンは Rb^+ と結びついてしうために、側鎖アルキル化に対しても毒作用を示すものと界われる。一方同じ塩基性物質であるアニリンは、 LiY の酸性点も被毒するものの、アルカリ金属カチオンとの相互作用が弱いために、 KX および RbX による側鎖アルキル化反応に対しては毒作用を示さない。以上のよう酸性物質および塩基性物質の反応系への添加による実験結果は、前述のキシレン生成 および スチレン生成の反応機構を支持していると結論した。

メタールによるトルエンの側鎖アルキル化反応を固体塩基性物質である MgO , CaO および KOH および NaOH , そして金属 Na を触媒に用いて行ったが、セオライトの場合と同様の反応条件（ただし金属 Na 触媒の場合は反応温度 300°C ）では側鎖アルキル化生成物は全く検知できなかった。この原因は

MgO および CaO では H^+ の引き抜きは可能でも、カルボアニオンの安定化に欠けるためである。KOH, NaOH あるいは金属 Na では、メタノールはアルカリ金属カチオンと優先的に反応してアルコールを形成することが予想され、このためにメタノールは安定化されると共に反応系外へと運び出されてしまうことにあると思われる。一方セオライトにおいては、アルカリ金属イオンはメタノールと相互作用を有してもセオライト格子の電場により拘束されていて、反応系外へと脱離することはなく、熱分解により再生される。そしてトルエンと相互作用を有した時に、前記の反応機構による側鎖へのアルキル化反応を促進する。

4.4 結論

アルカリ金属交換セオライトを触媒に用いたホルムアルデヒドまたはメタノールによるトルエンのアルキル化反応は 350°C 以上という比較的高い反応温度で進行する。Li 交換セオライトではトルエンのベンゼン核へのアルキル化が促進されキシレンが、そして他の Na, K, Rb, Cs 交換セオライトではトルエンの側鎖メチル基へのアルキル化によるスチレンとエチルベンゼンがそれぞれ選択的に生成する。アルキル化剤のホルムアルデヒドとメタノールはこの選択的アルキル化反応に同じ傾向を有しているが、ホルムアルデヒドはメタノールよりもアルキル化の反応性は高い。

トルエンのベンゼン核へのアルキル化によるキシレンの生成は、第2章におけると同様、触媒の固体酸性度と密接な関係にある。Liゼオライトの固体酸性の発現は、Liイオンが水との強い親和力を持ち、水和した水は焼成により分極して、ゼオライト結晶格子中に酸性のシラノール基を形成し、さらに脱水すると Lewis 酸点である三配位 Al と Si^+ を形成することによると推定した。

一方トルエンの側鎖メチル基へのアルキル化反応は、ゼオライト結晶格子中の四配位 Al による側鎖メチル基からの H^+ の引き抜きと、それによって生成するカルボアニオンのアルカリ金属イオンによる安定化とも含む機構によって進行すると推定した。この反応機構はエチレンによるアルキル化反応、あるいはメタノールによる他の芳香族のアルキル化反応、および酸性物質あるいは塩基性物質の反応系内への添加効果により強く支持される。アルカリ金属交換ゼオライトの塩基性は、電気陰性度の低いアルカリ金属イオンが結合しているために電子密度がより高い状態にあるゼオライト結晶格子中の四配位 Al によって発現する。また Li 以外のアルカリ金属イオンは水との親和力が弱く、ゼオライト中でも非水和の状態になり易く、カルボアニオンとの相互作用および四配位 Al による H^+ の引き抜きは、水による妨害が少ないため、比較的容易に起こると思われる。

第 5 章 トルエンの不均化反応

5.1 緒言

アルキル芳香族のアルキル基が酸性触媒の存在下で、他の芳香族へと移動することは古くから知られていた。この反応はハロゲン化アルミニウム、三フッ化ホウ素などを触媒に用いて液相で行なう方法と、シリカ・アルミナなどの固体酸を用いる気-固不均一相で行なう方法とがあり、工業的には後者がプロセス的に有利であるため、従来より種々研究されている。

トルエンの不均化反応とは式 (5-1) に示したごとく、2モルのトルエンからベンゼンとキシレンを各 1 モルずつ生成する反応であり、生成してくるキシレンの異性体組成は熱力学的平衡値になることが多い。そこで表 5-1 に生成キシレンの異性体組成が熱力学的平衡値になる場合の不均化反応によるトルエンの各温度における平衡転化率を示した。



表 5-1 トルエンの不均化反応における平衡転化率

温度 (°K)	400	500	600	700	800
平衡定数 (K _p)	0.3994	0.3927	0.4119	0.4238	0.4384
平衡転化率 (%)	0.558	0.556	0.562	0.566	0.570

固体酸を用いたトルエンの不均化反応によるベンゼンおよびキシレンの製造⁴²⁾についての研究は、アルミナ・ボリア触媒⁴²⁾およびシリカ・アルミナまたはシリカ・アルミナ担持金属酸化物触媒⁴³⁾による例があるが、いずれもトルエンの反応率20%、キシレンの生成率10%程度で、平衡転化率よりもはるかに低い値にしかならない。しかしながら、工業的需要の少ないトルエンの不均化による工業的に利用価値の高いベンゼンおよびキシレンの製造は、トルエンの有効利用としては最も有効であるばかりか、反応式(5-1)からもわかるように、この反応ではキシレンの他に異性体であるエチルベンゼンは生成せず、分離精製に有利であるという、工業的観点からの利点もある。

合成ゼオライトのうち特に合成モルテナイトが芳香族のトランスアルキル化反応に対して高い触媒活性を持つことは、第2章においてすでに述べた。すなわちトルエンのメタ-ルによるアルキル化反応をH型モルテナイトを触媒として行なうと、トルエンの不均化反応がアルキル化反応よりも優先的に進行する。今までゼオライトを触媒としてトルエンの不均化反応を行なった例では、X型ゼオライトによる森田⁴⁴⁾の研究があり、トルエンの転化率は50%と高いが、反応温度が550℃と高温のため、脱アルキルによるベンゼンの生成が著しくなっている。Y型ゼオライトではCaYを触媒とするIsakov⁴⁵⁾による研究で、脱アルキルを起さない反応条件では、

キシレン収率は12%と低い値しか得られていない。ところがBenesi⁴⁶⁾はトルエンの不均化をモデル反応として、各種ゼオライト触媒の活性比較を行なった中で、合成モルテナイトがY型ゼオライトの数倍のトルエン不均化活性を有することを指摘している。このように合成モルテナイトはトルエン不均化反応の触媒として特に大きな活性を示し、トルエン不均化によるベンゼンおよびキシレン製造の工業化も可能である。

本研究では、カチオン交換したモルテナイトを触媒としたトルエンの不均化反応について検討し、さらにその特徴的な孔路型細孔構造にもとづく反応性について速度論的な考察も含めて行なった。

5.2 実験

5.2.1 原料

トルエンはガスクロマトグラフィーで99%以上の純度を有していることを確かめた後、市販特級品をそのまま用いた。

5.2.2 触媒

日本化学工業製合成モルテナイト (NaM) および Norton 社製合成モルテナイト (NaZ) を原料とし、各種カチオンの酢酸塩、塩化物あるいは硫酸塩の0.5ないし1N水溶液を用いて、イオン交換処理を行い、カチオン交換モルテナイトを調製した。

他に市販 H モルテナイトである H Zeolon (HZ) をその持用いた。

5.2.3 分析

通常液状生成物についてののみ分析を行なった。分析にはガスクロマトグラフを用い、分析条件は第2章の場合と全く同一である。なおガス状生成物は反応初期に多く生成し、C5までのオレフィンに富んだ脂肪族炭化水素である。

5.2.4 実験装置および方法

実験装置は第2章の実験で用いたと同じ常圧固定床流通式反応装置を使用した。反応前に反応管に充填した触媒を所定の温度で窒素気流中1時間焼成する。窒素ガスをキャリアおよび稀釈剤として原料トルエンの5倍モル量加えた。

5.2.5 赤外吸収スペクトル法

ピリジン吸着法は第2章における場合と同じ条件、すなわち直径20 mmの錠剤成型器に20 mgのゼオライトを均一に展開し、400 kg/cm²の圧力で調製した試料薄片を500°Cで焼成し、100°Cで30分間、15 tonのピリジン蒸気に曝し、その後200°Cで30分間脱気してから赤外吸収スペクトルを室温で測定した。アンモニア吸着法はゼオライト試料薄片を500°Cで焼成し、室温で30分間40 tonのアンモニアガスに曝し、その後100°Cで30分間脱気して試料を調製した。

5.3 結果 および 考察

合成モルテナイトは フォージャサイトと異なり、その細孔は蜂の巣状の孔路を形成しているために、孔路の入口がコークなどで閉鎖されると、孔路内部への原料の拡散が起らず、孔路内部の活性点は無効に使用されない。このため触媒活性の経時的な劣化は著しい場合が多い。図5-1に HZ 触媒を用いた時の経時変化を例示する。生成物は主にベンゼンとキシレン、それに少量のトリメチルベンゼンであり、他に $C_2 \sim C_5$ のオレフィンに富むガス状炭化水素が生成する。また生成キシレンの異性体組成は熱力学的平衡値とほぼ等しく、エチルベンゼンの生成は痕跡量が認められた程度である。反応のごく初期は分解反応の活性が大きく、キシレンおよびその逐次的反応による生成物であるトリメチルベンゼンの収率は低い。反応開始1時間後にはキシレン収率の極大値を示す。一方ベンゼン収率は反応初期に極大値を示し、以後急速に低下する。原料トルエンの転化率もベンゼン収率と同様の傾向を示し、触媒活性が経時的に急速に劣化していることを示している。反応初期にベンゼン収率がキシレン収率を上回るのは、トルエンの脱アルキル反応が併発しているためである。しかしながら反応開始1時間以後はベンゼン収率とキシレン収率はほぼ等しく、脱アルキルなどの分解反応が小さいことを示している。このように触媒活性に経時変化があるため、以後の結果には経時的にキシレン収率の極大値を示す時の

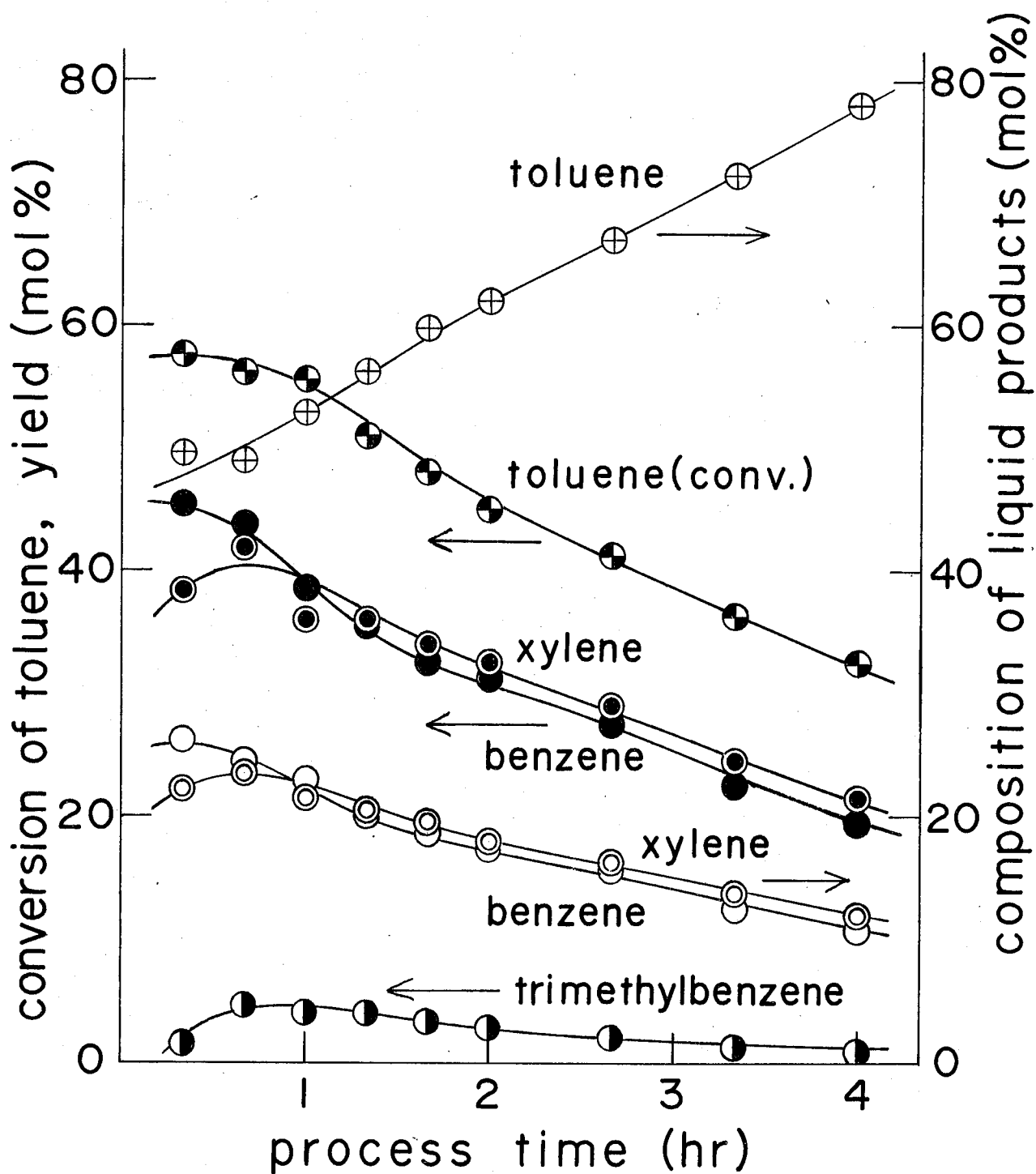


Fig. 5-1 Activity Change with Process Time

reaction conditions

catalyst: HZ, temperature: 400 °C, W/F: 90 g·hr/mol.

値を用いた。生成物の収率は次のようにして算出した。

$$\text{収率} = \frac{\text{アルキルベンゼン生成量 (mol)}}{\frac{1}{2} \text{原料トルエン供給量 (mol)}} \times 100 \quad (\text{mol} \%)$$

5.3.1 反応条件の検討

HZ 触媒を用いてトルエンの不均化反応におよぼす反応条件の各要素につき検討を加えた。反応には、キャリアーおよび稀釈ガスとして供給トルエンの5倍モル量の窒素を用いたが、この窒素を本素におきかえても、反応結果に大きな変化は認められなかった。

a) 触媒焼成温度

ゼオライト触媒では、一般に焼成温度の影響、すなわち含有する水の影響が大きい。HZ 触媒を用いて焼成温度を500から800℃まで変化させた時の結果を図5-2に示す。なお焼成時間はそれぞれ1時間である。焼成温度600と700℃でキシレン収率は最大となるが、800℃では活性は大幅に低下している。モルテナイトの場合においても触媒活性はゼオライト中の水（または水酸基）の量に大きく依存しており、この傾向は Benesi⁴⁶⁾の結果とも一致する。焼成温度が600℃と700℃の場合ではキシレン収率はほぼ等しいが、トルエンの転化率を考慮に入ると、副反応が少ない700℃を最適触媒焼成温度とした。

b) 反応温度および接触時間

接触時間のパラメータとして用いた W/F を 60 および 90 g·hr/mol

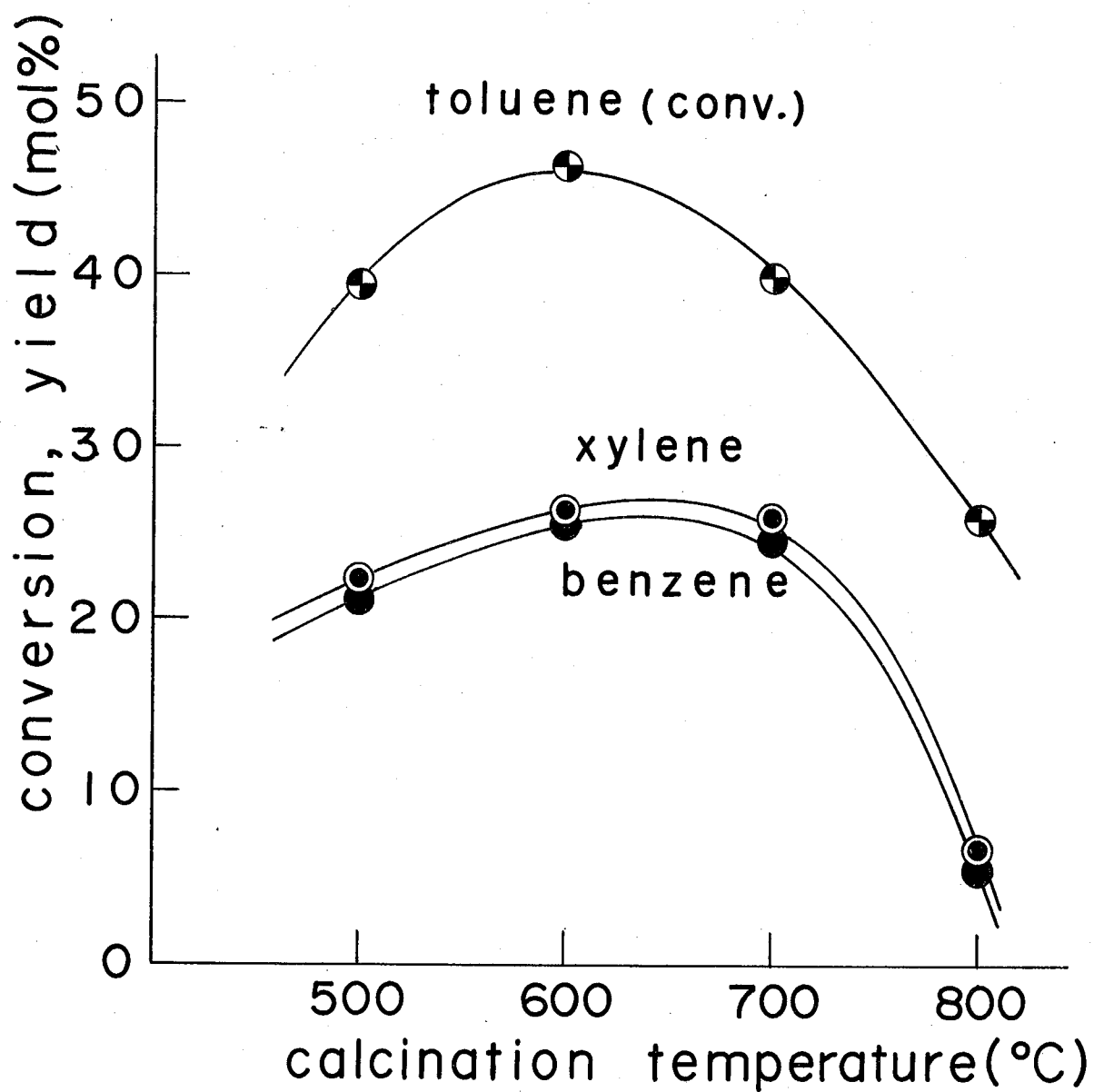


Fig. 5-2 Effect of Calcination Temperature of HZ Catalyst
reaction conditions

temperature: 300 °C, W/F: 60 g·hr/mol.

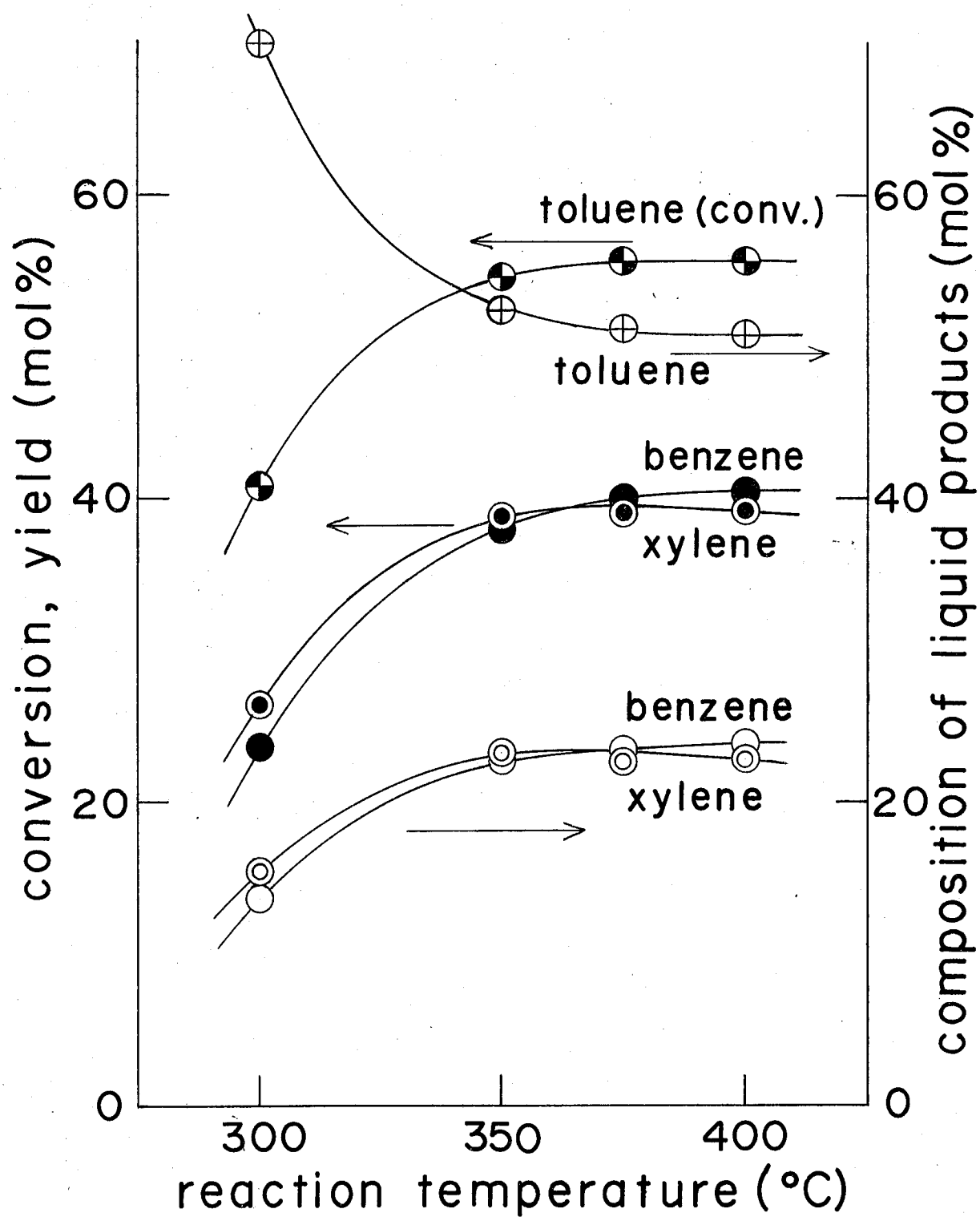


Fig. 5-3 Effect of Reaction Temperature
 reaction conditions
 catalyst: HZ, W/F: 60 g·hr/mol.

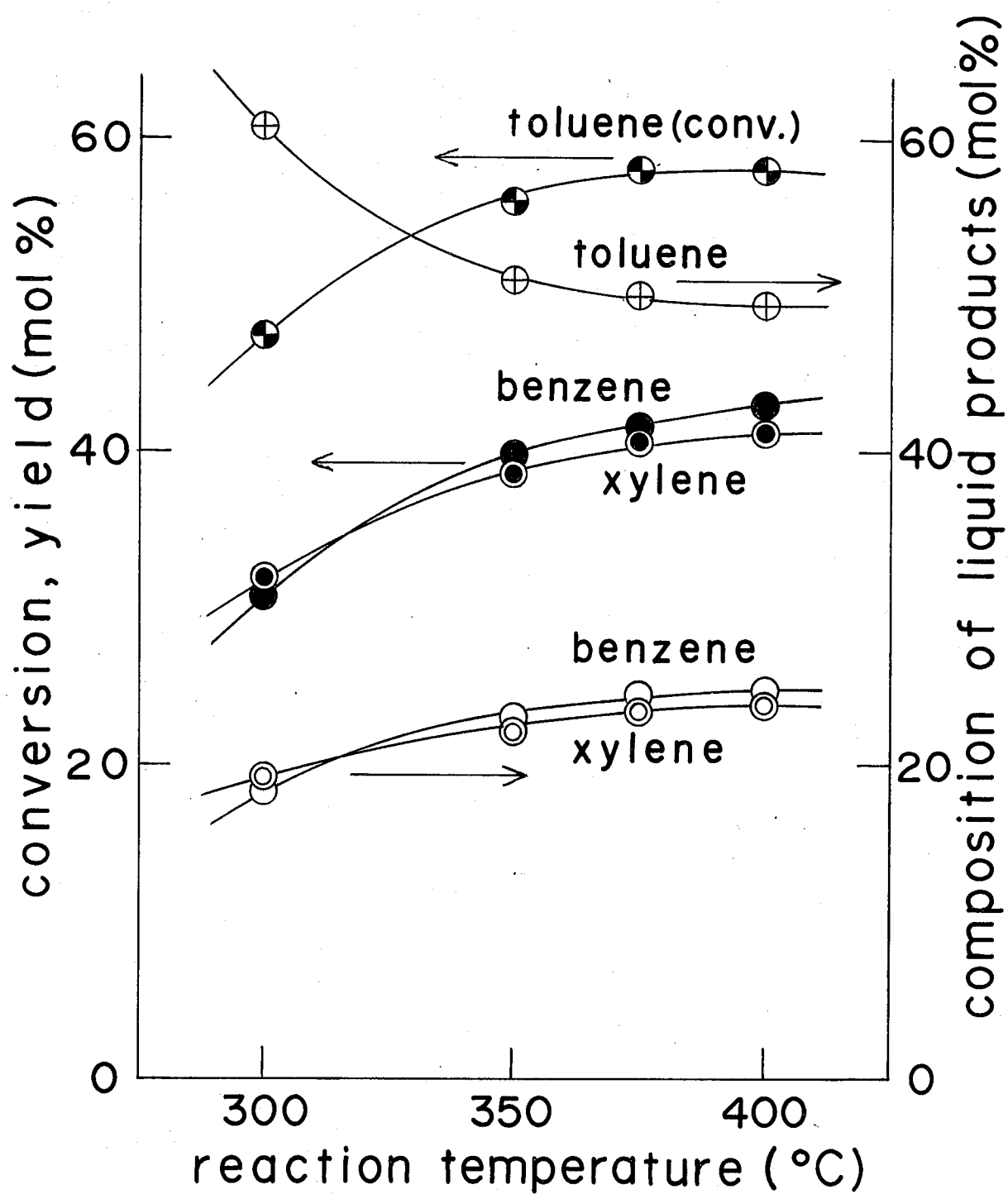


Fig. 5-4 Effect of Reaction Temperature

reaction conditions

catalyst: HZ, W/F: 90 g·hr/mol.

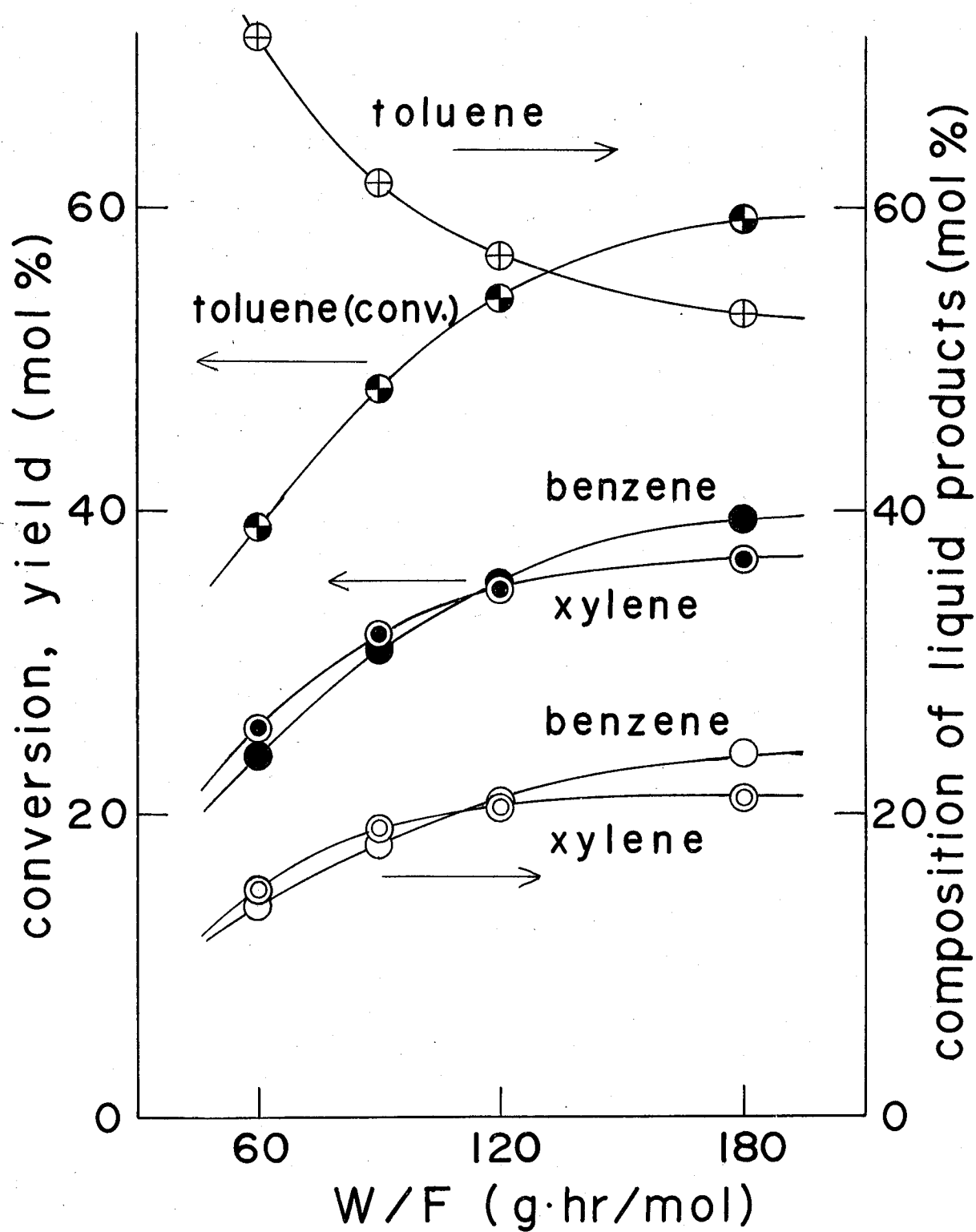


Fig. 5-5 Effect of Contact Time

reaction conditions

catalyst: HZ, temperature: 300 °C.

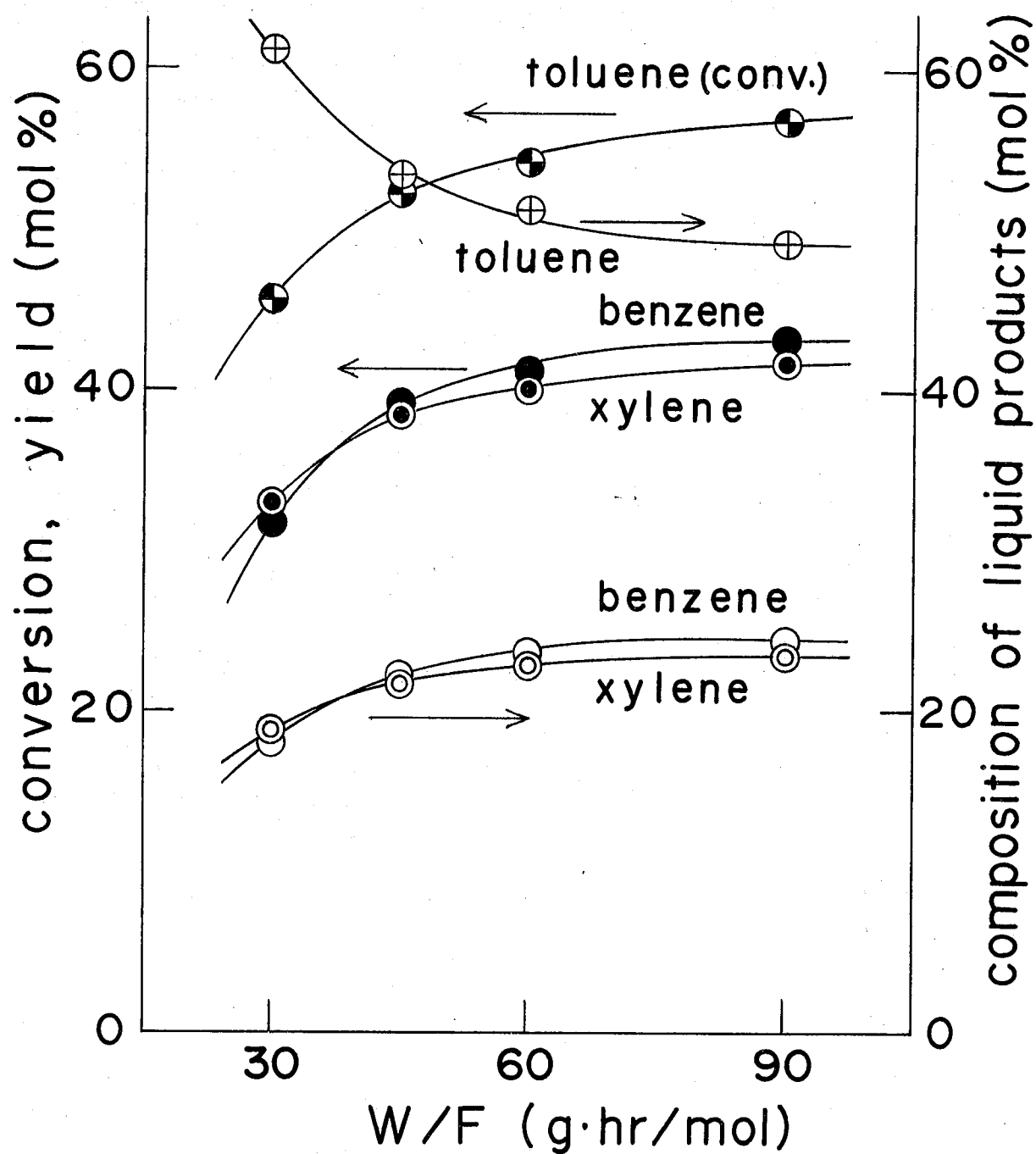


Fig. 5-6 Effect of Contact Time
 reaction conditions
 catalyst: HZ, temperature: 400 °C.

として反応温度を300から400°Cまで変化させた時の結果を図5-3と5-4にそれぞれ示す。いずれの場合も反応温度375°C以上ではトルエン転化率およびバンゼン、キシレン収率の変化は小さく、一定の値へと近づいている。これは表5-1に示したようにトルエンの不均化反応における平衡転化率は56%程度であることから、ほぼ平衡値にまで近づいたためであると思われる。同様の化傾向は、反応温度を一定として接触時間を変えた場合にも見られる。反応温度300および400°Cにおける場合をそれぞれ図5-5と図5-6に示す。300°Cという低い反応温度では $W/F = 180 \text{ g}\cdot\text{hr}/\text{mol}$ でも、またバンゼンおよびキシレンの収率は増加化傾向にあるが、その増加曲線の傾きはかたやゆるやかである。400°Cでは $W/F = 60 \text{ g}\cdot\text{hr}/\text{mol}$ 以上の反応条件でバンゼンおよびキシレンの収率はほぼ一定値に近づく。300から400°Cの反応温度領域では、脱アルキル反応等の分解反応や、生成キシレンの逐次的なトランスアルキル化反応などの副反応も比較的少なく、効率よくトルエンの不均化反応を行なうことができた。またこのおりに副反応の少ない反応条件では、反応温度と接触時間は相互に関連性が強く、ある一定以上の苛酷な反応条件では、バンゼンとキシレンの収率およびトルエンの転化率はほぼ一定値へと近づくことが示された。

5.3.2 各種カチオン交換モルデナイトの触媒活性

HZ触媒を用いた反応条件の検討より、反応温度400°C、 W/F

90 g・hr/mol, の条件と違ひ、各種カチオン交換合成モルテナイトを触媒に用いたトルエンの不均化反応の結果を表5-2に示す。

表5-2 各種カチオン交換モルテナイトのトルエン不均化活性

ゼオライト	イオン半径 (Å)	イオン交換率 (%)	焼成温度 (°C)	転化率 (mol%)	収率 (mol%)			液状生成物組成 (mol%)			
					B	X	tu-MeB	B	T	X	tu-MeB
HZ	—	93	700	57	43	42	5	24	49	24	3
NH ₄ Z	—	95	700	55	42	39	6	22	55	20	3
BeZ	0.31	72	700	21	8	9	0	5	90	5	0
BeZ	0.31	72	500	28	20	21	1	11	77	11	1
MgZ	0.65	84	700	TR.	TR.	TR.	0	—	—	—	—
MgZ	0.65	84	500	TR.	TR.	TR.	0	—	—	—	—
CAZ	0.99	65	700	0	0	0	0	—	—	—	—
CdZ	0.97	73	700	0	0	0	0	—	—	—	—
CeZ	1.12	79	700	15	4	4	0	2	95	2	0
* HM	—	88	700	52	36	37	4	21	55	21	2
NH ₄ M	—	93	700	52	39	40	4	22	54	22	2
CeM	1.12	43	700	TR.	TR.	TR.	0	—	—	—	—
BeM	0.31	55	700	5	1	1	0	1	98	1	0
CeY	1.12	74	300	29	15	17	0	9	82	10	0
NH ₄ Y	—	81	500	35	28	31	2	14	69	15	1
シリカ アルミナ	—	—	500	1	0.3	0.4	0	—	—	—	—

反応条件; 温度: 400°C, W/F: 90 g・hr/mol

* 1N HCl を用いてイオン交換した。

H型の合成モルテナイトが特にトルエン転化率, ベンゼンおよびキシレン収率が大きく, 次いで2価のBe, そして3価のCeが観

き、他の2価カチオン交換モルテナイトは触媒活性が小さく、ほとんどの反応が起っていない。比較のために用いたY型ゼオライトではCeYはHYに近い触媒活性を示しているのに、合成モルテナイトではCeは2価のBe以下の活性しか示していない。この事実、H型が著しく触媒活性が高いことと共に他のゼオライトにないモルテナイトに特徴的な点である。

モルテナイトは構造上12員環という大きな細孔径を有しているが、天然産では、その吸着分子による測定で求めた有効細孔径は $4\text{\AA}$ 以下であるとBarrett⁴⁷⁾によって分類されている。しかし天然産モルテナイトを酸処理によりNaイオンを H^+ に交換すると、有効径は $6\text{\AA}$ 以上にまで拡大されることを見出されている。⁴⁸⁾天然産モルテナイトの場合には、酸処理により有効径が増大するのは、イオン交換による他に細孔内につまった無定形物が溶出するためであるという可能性もある。しかしながら本研究の場合には、1N塩酸で酸処理したモルテナイトと塩化アンモニウム水溶液によりイオン交換して NH_4^+ 型とし、さらに熱処理で脱アンモニアを行なって調製したHモルテナイトとの触媒活性に差が少ないことから、無定形物の影響はここで使用した合成モルテナイトにおいては認められない。本研究で用いた合成モルテナイトは同じ12員環の細孔を有しているが、ゼオロンにおいては平面構造のため、NaZで約 $9\text{\AA}$ 、HZで約 $10\text{\AA}$ の有効細孔径を持つと言われる。⁴⁹⁾このようにモルテナイトの有効細孔径

は比較的小さく、しかも交換カチオンの種類により変化する。ことが報告されている。

表5-2に示したようにCeを除いてイオン半径の特に小さなHやBe(イオン半径 $0.31 \text{ \AA}$)でイオン交換したモルテナイトだけが触媒活性を有することは、交換カチオンの大きさがトルエンの不均化反応に重大な関連を持っていることを示している。交換カチオンの大きさはアルカリ土類金属の場合(第2章参照)に見られるように、固体酸性に大きな影響を与えるが、本研究で見られる高い選択性は物理的な効果、すなわち分子ふるい効果によりあらわれるものと思われる。すなわち交換したカチオンは細孔内に突き出して、通常のイオン半径($1 \text{ \AA}$ 程度)を有するカチオンでは、そのために細孔が狭められ、原料トルエン(分子径約 $7 \text{ \AA}$)は細孔内へと拡散できず、その結果トルエンの不均化反応には不活性となる。Ce交換モルテナイトでは3個のCeはイオン半径こそ $1.12 \text{ \AA}$ と一般的な大きさを示すが、3個のNaと1個のCeが交換する。そのため他のセオライトと比較して成分中にSiが多く、Alの割合が少ない、したがってNaイオンの数も少ないモルテナイトではCeイオンの濃度はかなり小さく、細孔中に存在するCeイオンの分布もまばらになっていることが予想される。この結果トルエンの細孔内への拡散が一部分行われ、わずかに触媒活性を示すが、Y型セオライトと比較するとその活性は低い。

以上の仮定を確かめるために、トルエンと同程度の分子径をもつヒリジンと小さな分子径をもつアンモニアをそれぞれ Be, Ce, Ca, NH_4 でイオン交換したゼオロンと Y 型ゼオライトに吸着させ、その赤外吸収スペクトルを比較した。赤外吸収スペクトルの結果をヒリジンの場合には 図 5-7 から 5-10 までにそれぞれ示す。ヒリジン吸着の場合、Lewis 酸点による 1450 cm^{-1} の吸収はモルテナイトはどのイオン交換型でもフォージャサイトに比較して非常に小さくなっているが、Brønsted 酸点による 1545 cm^{-1} の吸収はイオン半径の小さな NH_4 および Be ではモルテナイトと Y 型フォージャサイトで差は見られない、しかしイオン半径の大きな Ca および Ce 交換モルテナイトでは Y 型フォージャサイトに比較して極端に小さくなっている。

一方アンモニア吸着の場合を 図 5-11 から 5-14 までにそれぞれ示すが、 NH_4^+ の吸収は 1450 cm^{-1} を中心とした幅広な吸収帯を示す。⁵⁰⁾ ここにあらわれた吸収強度はどのイオンで交換したモルテナイトでも同じイオンで交換したフォージャサイトよりもむしろ強いことがわかる。この事実はトルエンの不均化にほとんど触媒活性を示さない CaZ や小さな活性しか示さない CeZ では、アンモニアの吸着で示されたように、固体酸性が小さいわけでは決いてなく、ヒリジンの吸着で示されるように交換したカチオンによるヒリジンと同様にトルエンが細孔内へと進入できないためであることを示している。この結果 金属イオン交換した合成モルテナイトの有効

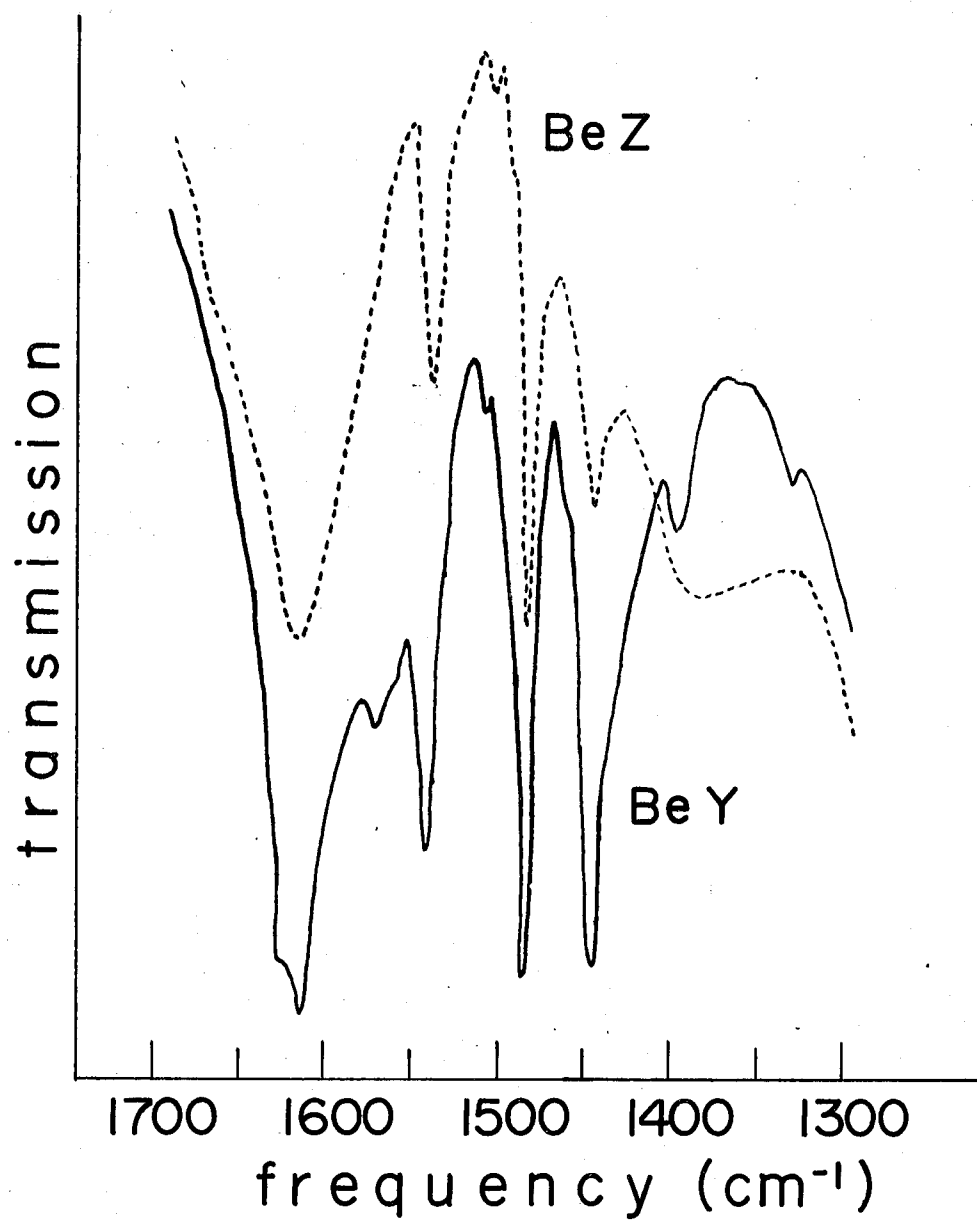


Fig. 5-7 Infrared Spectra of Pyridine Adsorbed ^{on} BeY and BeZ

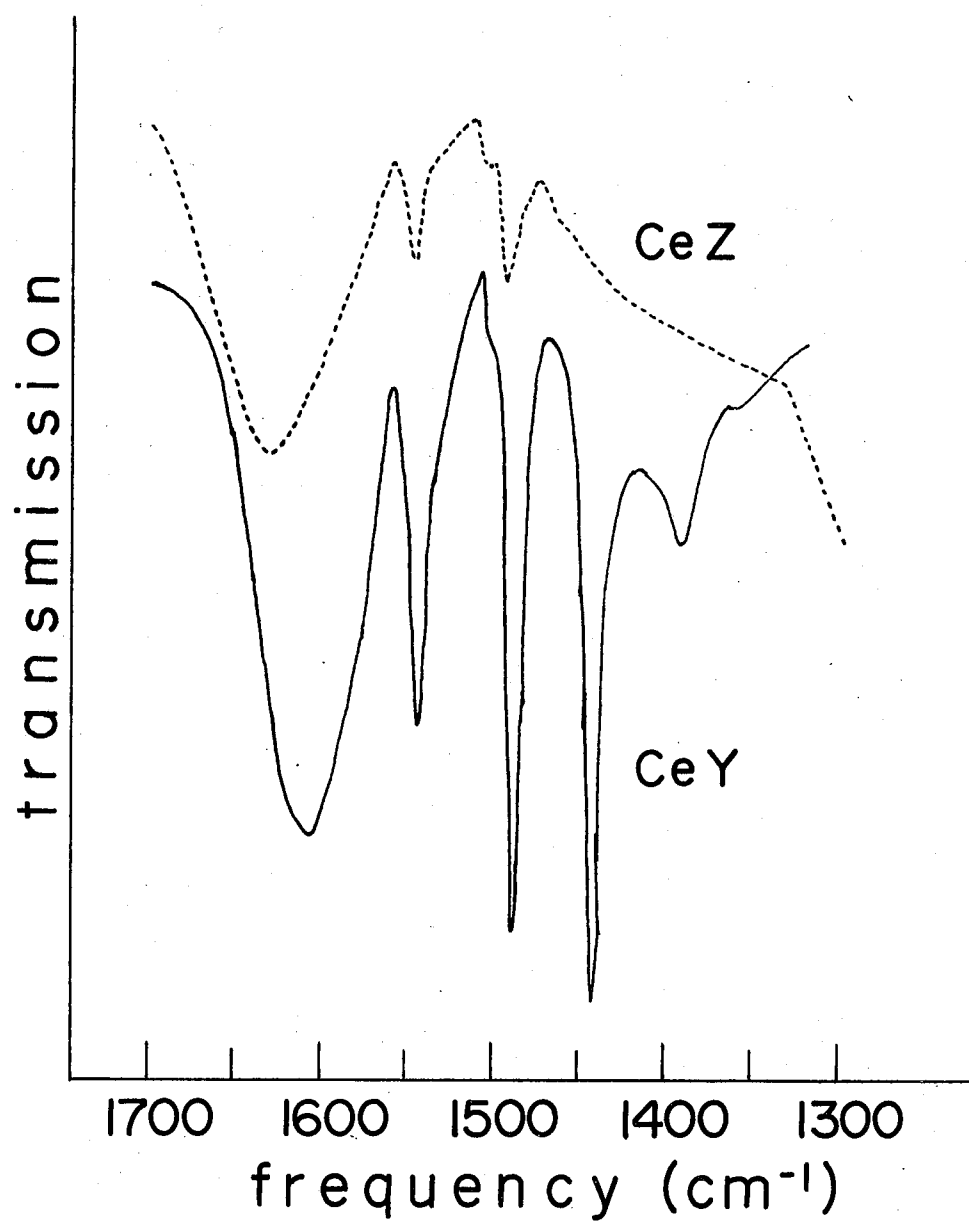


Fig. 5-8

Infrared Spectra of Pyridine Adsorbed ^{on} CeY and CeZ

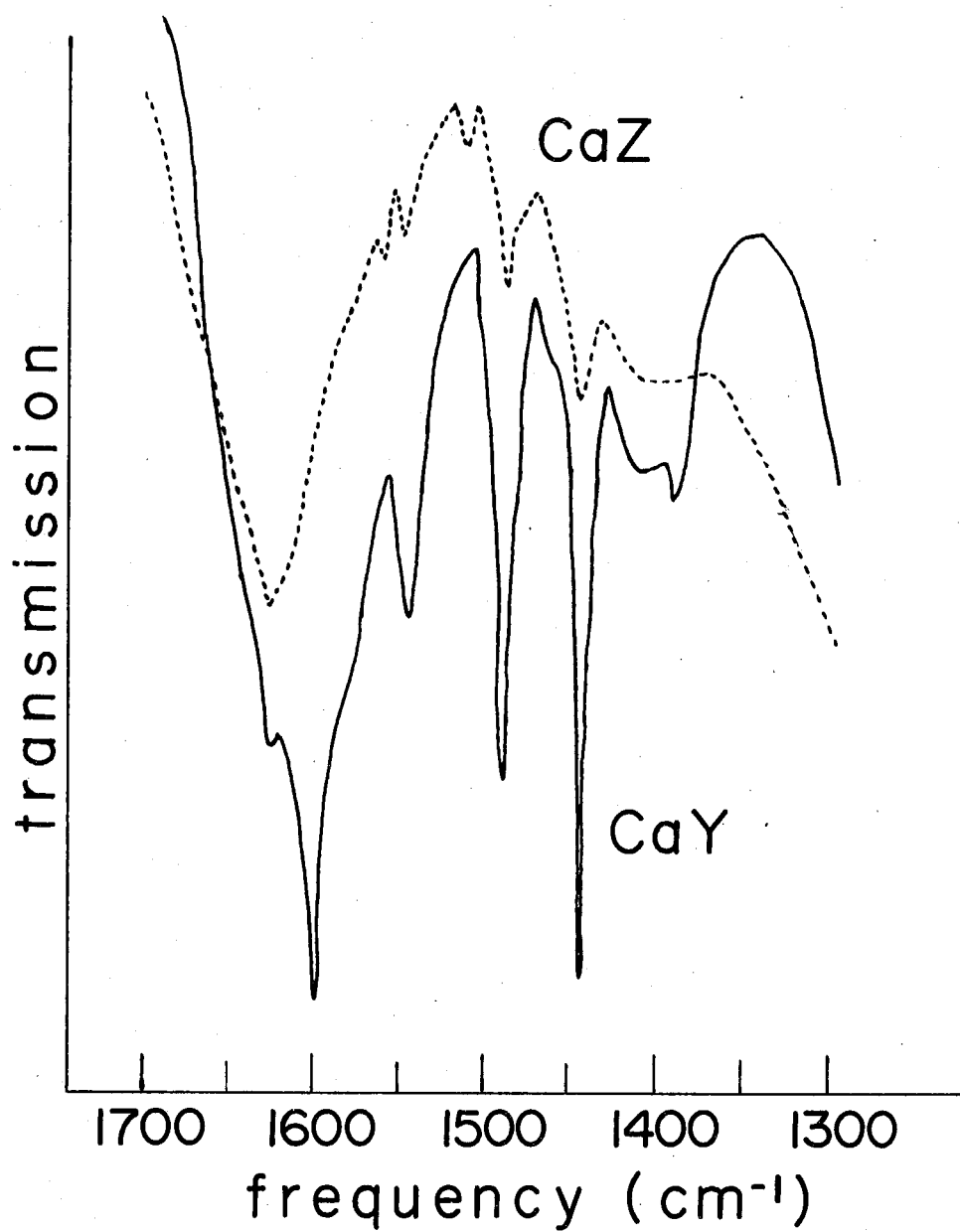


Fig. 5-9. Infrared Spectra of Pyridine Adsorbed ^{on} CaY and CaZ

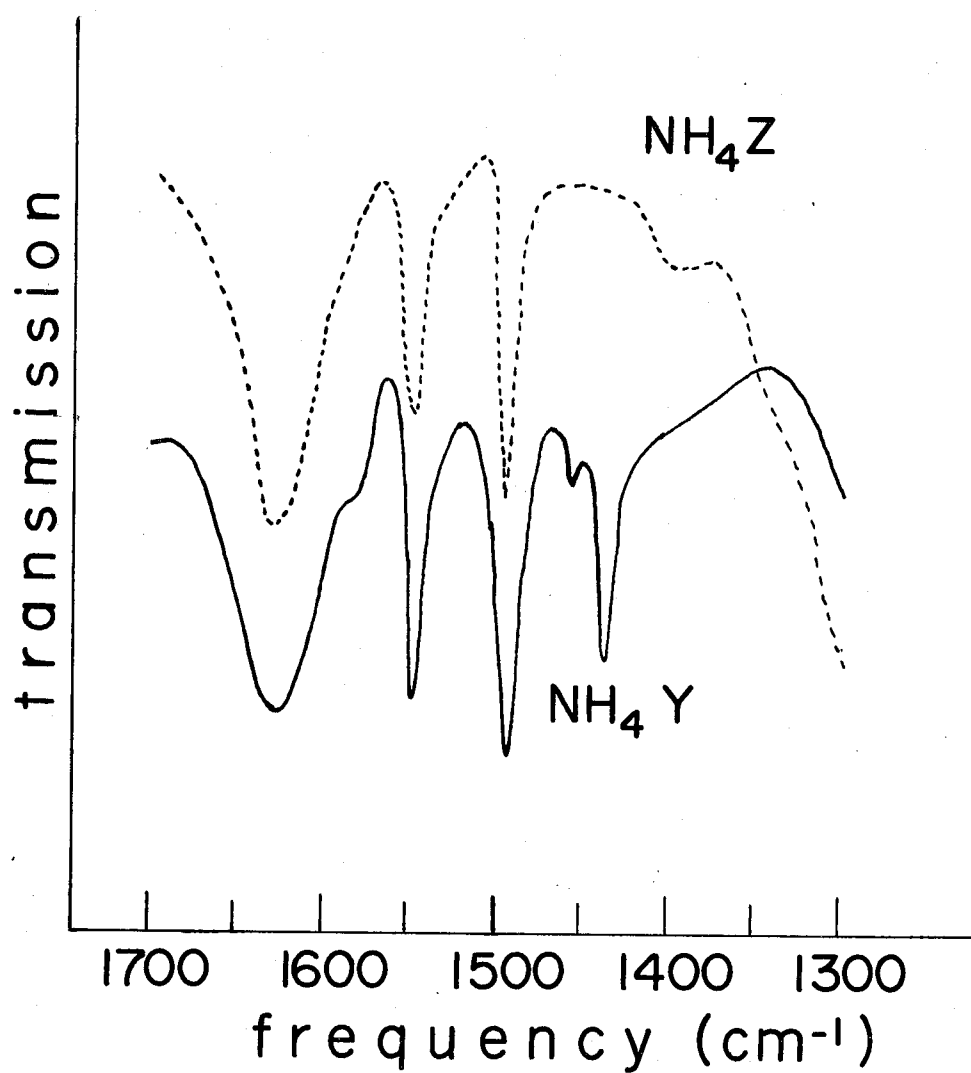


Fig. 5-10 Infrared Spectra of Pyridine Adsorbed ^{on} NH_4Y and NH_4Z

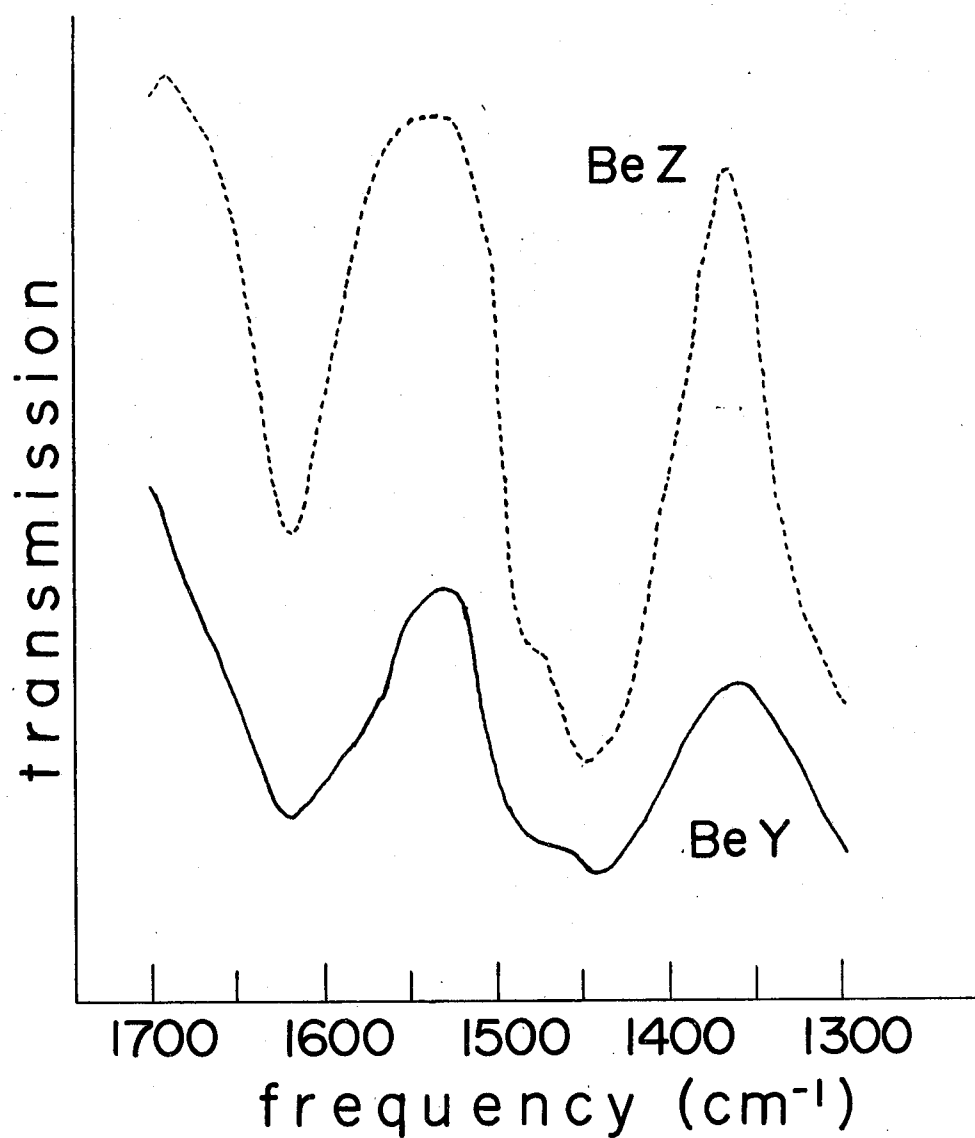


Fig. 5-11 Infrared Spectra of Ammonia Adsorbed ^{on} BeY and BeZ

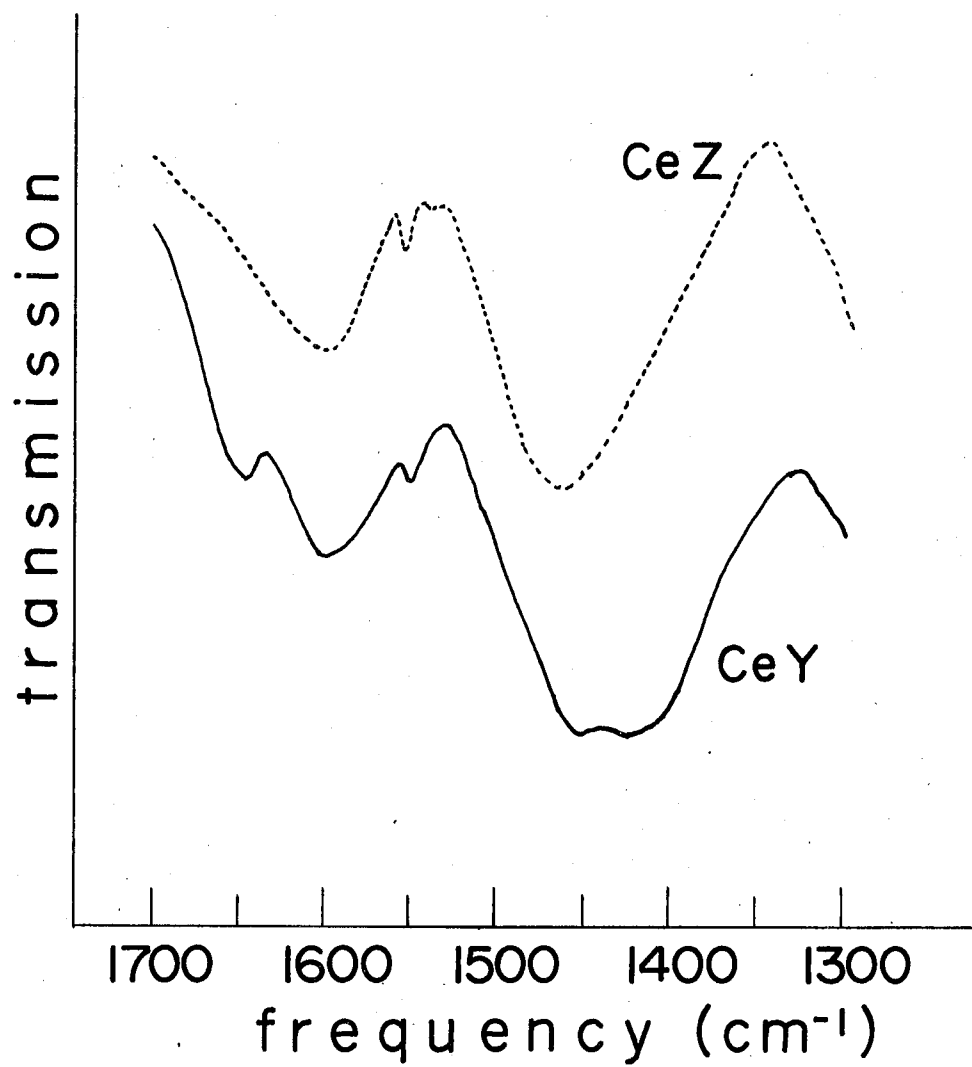


Fig. 5-12 Infrared Spectra of Ammonia Adsorbed ^{on} CeY and CeZ

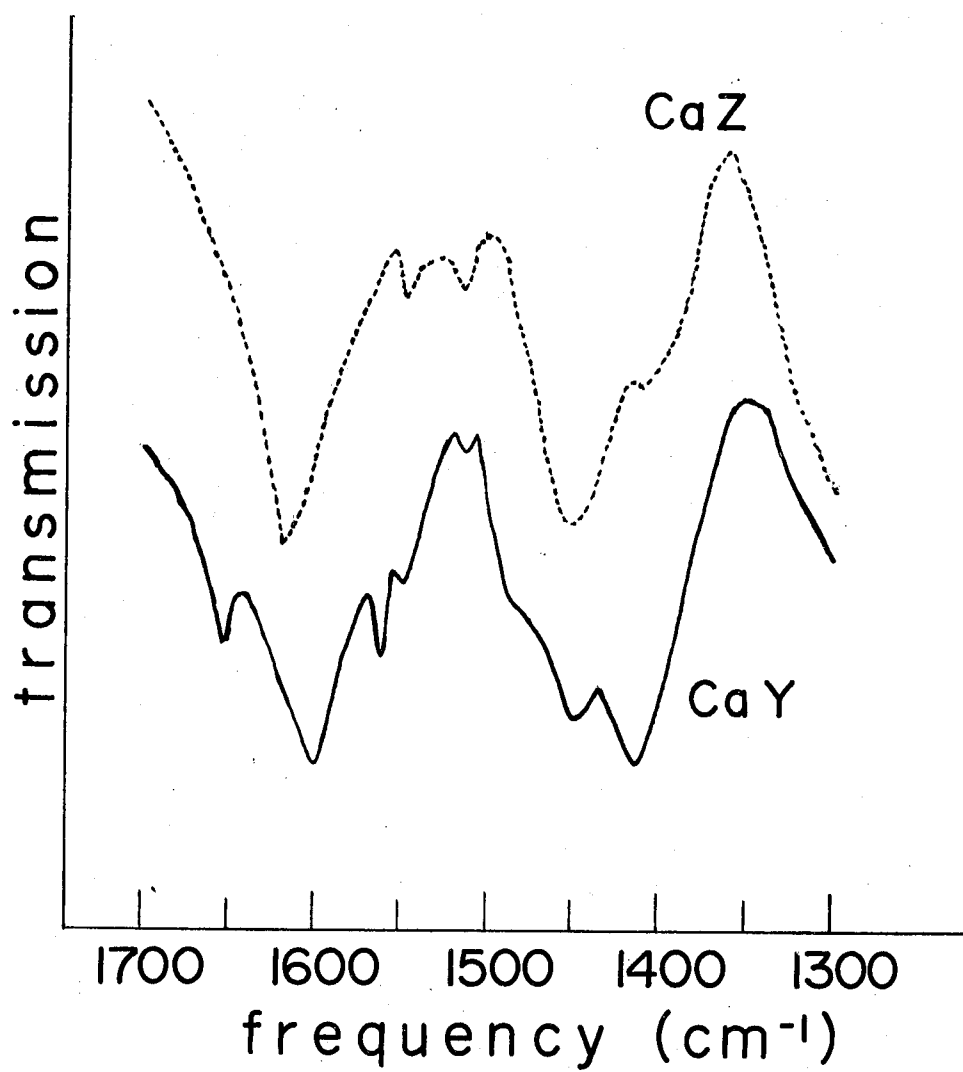


Fig. 5-13 Infrared Spectra of Ammonia Adsorbed ^{on} CaY and CaZ

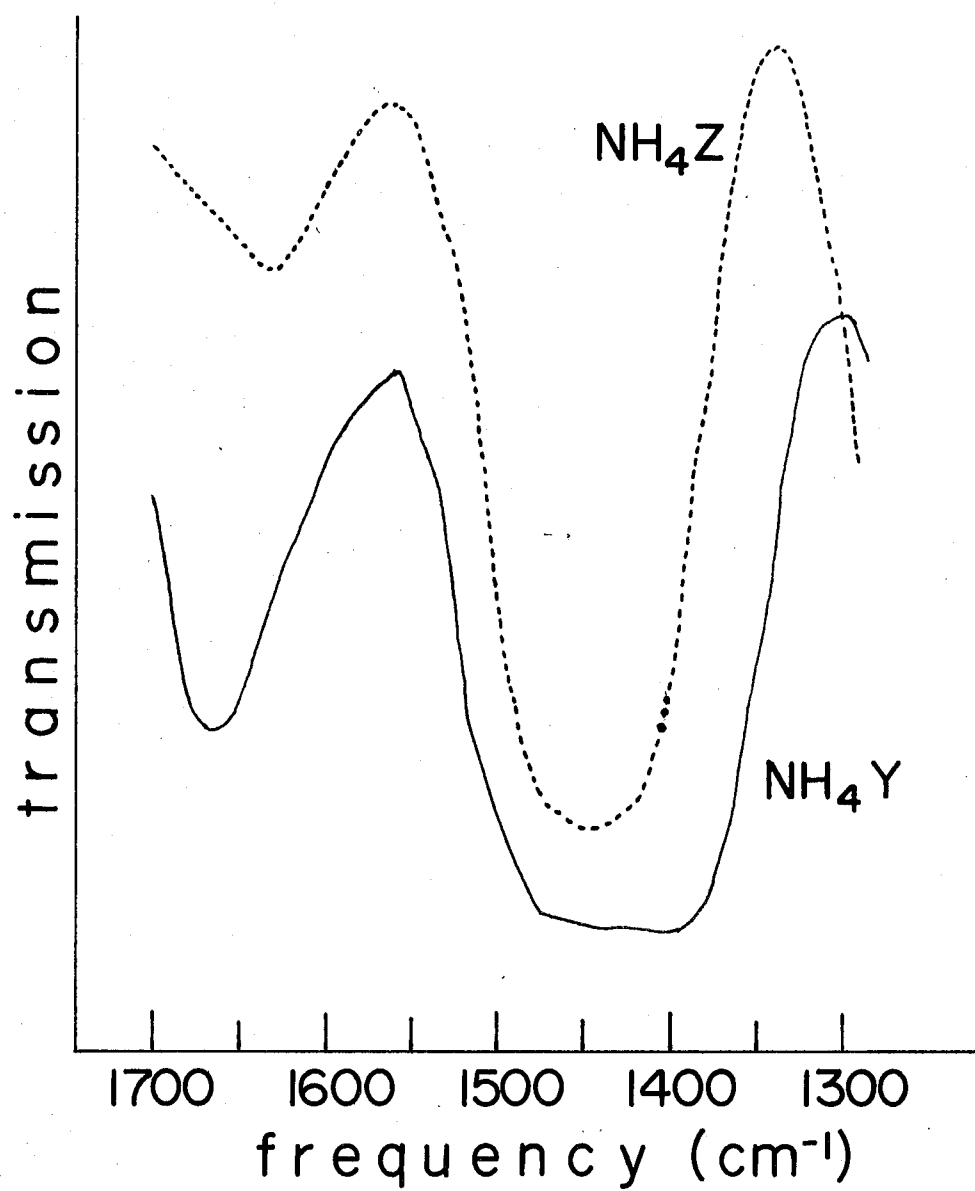


Fig. 5-14 Infrared Spectra of Ammonia Adsorbed ^{on} NH_4Y and NH_4Z

細孔径は約 $7\text{\AA}$ かそれ以下であると思われる。

5.3.3 速度論的考察

合成モルテナイトの有効細孔径はトルエンの分子径よりわずかに大きい程度であり、しかも細孔の構造が蜂の巣状または孔路型であることから、原料または生成物のモルテナイト細孔内における拡散が、反応速度に影響することが予想される。

一般にセライト触媒は活性の経時変化が大きく、定常活性を示す場合は少ない。反応速度を算出するためのトルエン転化率のデータは、反応開始時へ外挿した値をもって初期活性におけるトルエンの転化率とした。このトルエン転化率と接触時間 (W/F) との関係と各温度ごとに示したのが図5-15および5-16である。この図において $W/F=0$ の点における接線の傾きを反応速度定数 (k) として、その対数と反応温度の逆数との関係と示したのが図5-17である。結果は 350°C 付近で折れ曲がった直線となる。この2本の直線の傾きから算出した見かけの活性化エネルギーは高温側で 11.8 kcal/mol 、低温側で 18.8 kcal/mol となる。このことは高温側で細孔内拡散が反応速度に大きな影響を与えていることを示している。また、新しい細孔内で反応が起っているのにもかかわらず、生成キシレンの置性体組成はほぼ熱力学的平衡値と一致していることから、生成キシレンの細孔内拡散はかたや遅く、反応温度は 400°C と高

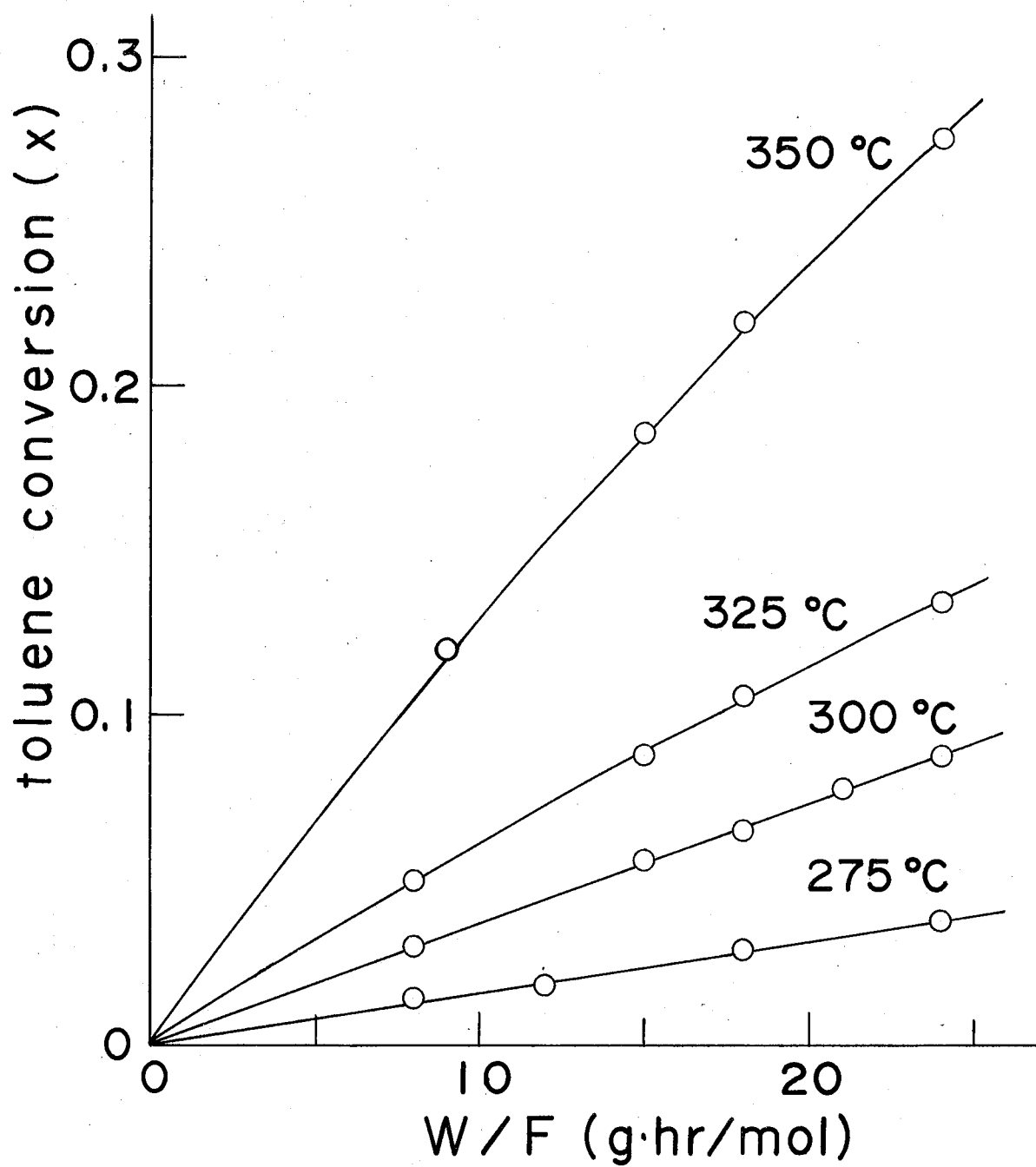


Fig. 5-15 Relation of Initial Conversion of Toluene and Contact Time

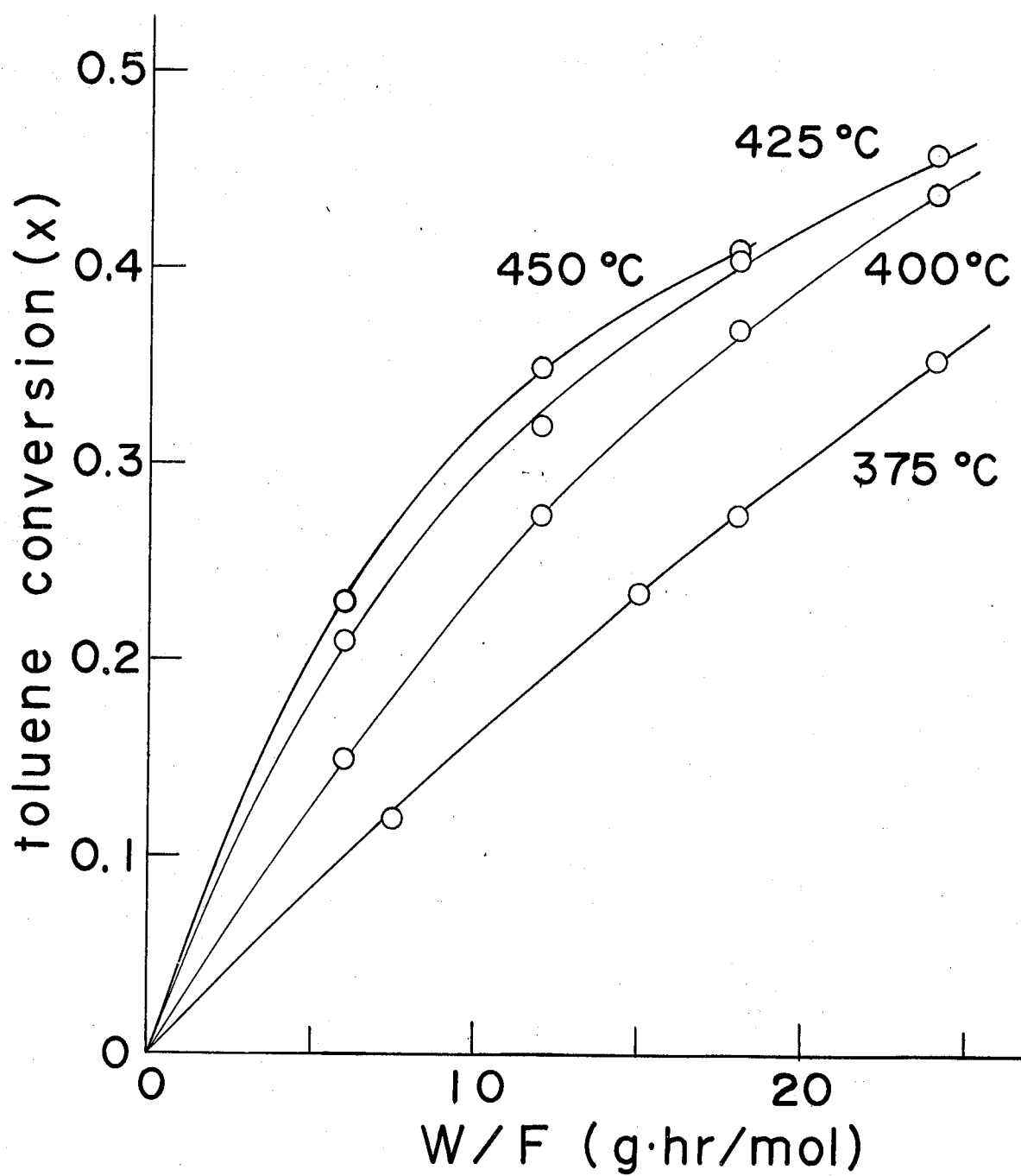


Fig. 5-16 Relation of Initial Conversion of Toluene and Contact Time

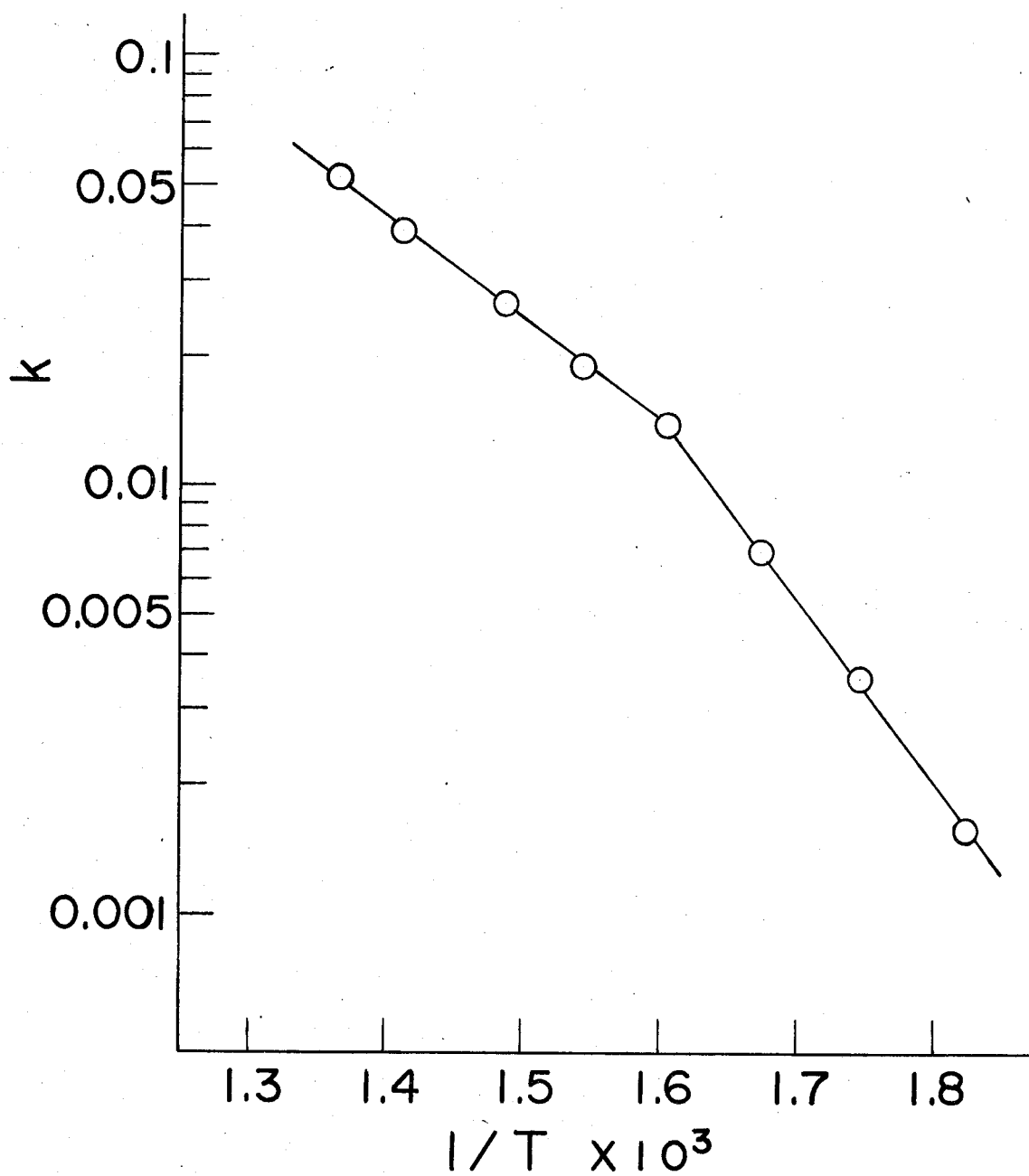


Fig. 5-17 Arrhenius plot

いことを考慮しても、第2章で述べたような幾何学的な立体障害にもかかわらず、重合化が充分進行するほど長い時間モルテナイトの細孔内に滞留していると思われる。

5.4 結 論

Hモルテナイトを触媒としてトルエンの不飽和化反応を行なうと、脱メチルサビの分解反応を抑えつつ、ほぼ熱力学的平衡に達するまで反応を進行させることができる。しかしながら多価カチオン交換モルテナイトはBeを除いて触媒活性が著しく低く、3価のCeにおいても活性はBeよりも低く、Y型セオライトにおける傾向と著しく異なっている。これは交換したカチオンがモルテナイト細孔の孔路中に突き出しているために、原料トルエンが細孔内部へ拡散するのが妨害されるためである。このことはアンモニアとピリジンとそれぞれ各種カチオン交換セオライトに吸着させて測定した赤外吸収スペクトルより確かめられた。

狭い孔路中で幾何学的抑制を受けながら反応が起こるにもかかわらず、生成キシレンの重合性体組成は熱力学的平衡と一致している。これは生成したキシレンがモルテナイト細孔内に重合化に充分な時間滞在していることを示している。また触媒の初期活性における反応速度定数と反応温度との関係から算出した見かけの重合化エネルギーは高温側で 11.8 kcal/mol 、低温側で 18.8 kcal/mol

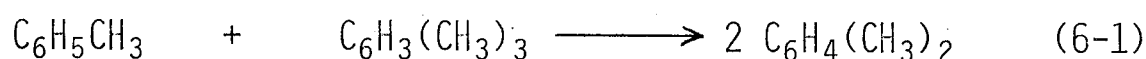
となり、高温側では細孔内拡散が反応速度に大きく影響していることを示している。

第 6 章 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

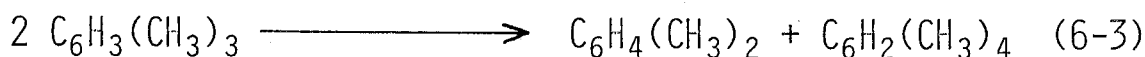
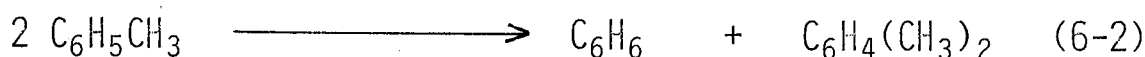
6.1 緒言

トルエンの不均化反応で認められたように H 型合成モルテナイトは茅香族間のアルキル基移行反応にすぐれた触媒活性を示す。そこで現在工業的に利用価値の低い C₉ 茅香族炭化水素のうち、トリメチルベンゼンとトルエンのトランスアルキル化反応を行ない、より需要の多いキシレンを合成する反応を行なった。トランスアルキル化反応の他に原料トルエンおよびトリメチルベンゼンの不均化反応も同時に進行すると思われるので、反応式は次のようになる。

トランスアルキル化反応



不均化反応



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をセオライト

触媒を用いて行なった例は少なく、Pollitzer らの RE-H-モルテナイト触媒を用いた特許⁵¹⁾と、Lanawala, Bolton⁵²⁾のキシレン異性化反応の一部として RE-H-Y セオライト触媒による研究があるだけである。

トリメチルベンゼンは3つの異性体を持ち、その熱力学的平衡組成は表 6-1 に示すが、1,2,4-異性体が最も安定である。

表 6-1 トリメチルベンゼン異性体の熱力学的平衡組成

トリメチルベンゼン 異性体	温 度 (°K)				
	400	500	600	700	800
1,2,3-	8.7	11.5	13.7	15.5	16.8
1,2,4-	60.5	61.8	62.1	62.2	62.3
1,3,5-	30.8	26.7	24.2	22.3	20.9

トリメチルベンゼンとトルエンのトランスアルキル化反応によりキシレンが生成する際の平衡転化率は、原料トリアルキルベンゼンおよび生成キシレン異性体組成がそれぞれ熱力学的平衡にあるとして表 6-2 に示したように計算され、トルエンの不均化反応よりもキシレン生成には平衡論的に有利である。

表 6-2 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における平衡転化率

温 度 (°K)	400	500	600	700	800
平衡定数 (K_p)	21.0602	17.2179	15.5538	14.7271	14.3234
平衡転化率 (%)	0.696	0.672	0.664	0.657	0.654

6.2 実験

6.2.1 原料

トルエンおよびトリメチルベンゼン各異性体は市販特級品をそのまま用いた。トリメチルベンゼン各異性体の純度は約 99% で、不純

物として微量のキシレンおよびトリメチルベンゼンの他の置換生体とそれを含んでいる。

6.2.2 触媒

日本化学工業製合成モルテナイト (NaM) および Linde 社製 Y 型合成ゼオライト (SK-40) をベースにして、通常のイオン交換処理により各種カチオン交換ゼオライト触媒を調製した。

6.2.3 分析

液状反応生成物についてののみガスクロマトグラフを用いて分析を行った。C₉までの芳香族炭化水素の分析には第2章と同じ分析条件を用い、そして C₁₀ 芳香族炭化水素の分析は長さ 45 m, 内径 0.25 mm のスクアラン (Squalane) 担持ステンレススチール製キャピラリーカラムを用いて、温度 120°C の条件で、水素炎イオン化検出器により行った。

6.2.4 実験装置および方法

第2章で用いたと同じ常圧固定床流通式反応装置を用いた。ゼオライト触媒は前処理として、反応前に反応管中で、H-モルテナイトは 600°C で 1 時間、HY は 500°C で 2 時間、金属カチオン交換 Y は 300°C で 2 時間 それぞれ窒素気流中で焼成した。実験方法は第2章の場合に準ずる。

6.3 結果 および 考察

本実験においても 触媒活性の経時変化が大きいため、収率および転化率の値は経時的にキシレン収率が極大値を示す時の値を採用した。モルテナイト触媒では分解反応などの副反応が特に大量に併起する場合を除き、反応開始後 30 分おし 1 時間でキシレン収率の極大値を示すが、Y 型ゼオライト触媒ではキシレン収率の極大値は反応開始後 2~3 時間で示される。

なお生成物の収率および反応物質の転化率は以下の様に定義する。

$$\text{収率} = \frac{\text{アルキルベンゼンの生成量 (mol)}}{\text{原料 (トルエン+トリメチルベンゼン) 供給量 (mol)}} \times 100 (\text{mol}\%)$$

$$\text{転化率} = \frac{\text{反応したトルエンまたはトリメチルベンゼン量 (mol)}}{\text{原料 (トルエンまたはトリメチルベンゼン) 供給量 (mol)}} \times 100 (\text{mol}\%)$$

原料供給量の 5 倍モル量の窒素をキャリアーおよび希釈剤として用いた。

ゼオライト触媒によるトルエンとトリメチルベンゼンの反応ではトランスアルキル化反応の他にそれぞれの不均化反応が起ると予想される。そこでトルエンおよびトリメチルベンゼンそれぞれの不均化反応を HM 触媒を用いて行った結果を表 6-3 に例示する。

各原料芳香族の不均化反応はかなり進行するが、トルエンからはトリメチルベンゼンが、そしてトリメチルベンゼンからはトルエンが、それぞれ生成する量が少い。このことは脱メチル反応や反応生成物の逐次的な反応が少いことを示している。

表 6-3 トルエン および トリメチルベンゼンの不均化反応

反応原料	転化率 (mol%)	収率 (mol%)					異性体組成 (%)					
		B	T	X	tri-MeB	tet-MeB	キシレン			トリメチルベンゼン		
							p-	m-	o-	1,3,5-	1,2,4-	1,2,3-
トルエン	36.9	18.0	—	17.0	1.3	0.6	23.2	55.0	21.8	31.6	68.4	tr.
1,3,5-tri-MeB	51.3	0	3.6	22.1	—	25.6	23.6	52.6	23.8	35.4	56.8	7.8

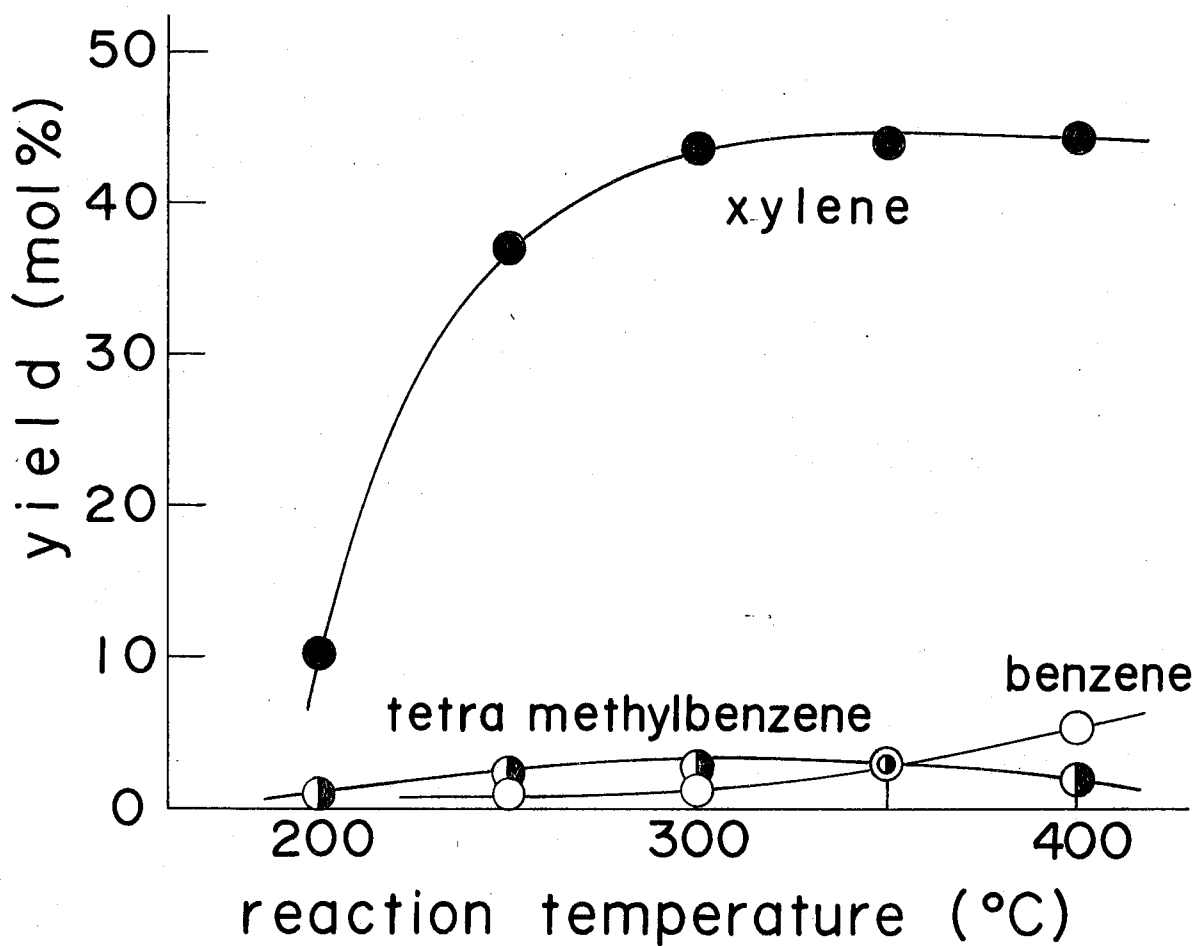
反応条件; 温度: 300°C, W/F: 180 g.hr/mol, 触媒: HM

6.3.1 反応条件の検討

触媒に HM を用いて, トルエンと 1,3,5-トリメチルベンゼンのトランスアルキル化反応を行ない, 原料のトルエンおよびトリメチルベンゼンそれぞれの不均化を抑制しつつ, 選択的にトランスアルキル化反応を促進する反応条件について検討した。

a) 反応温度

反応温度を 200 から 400°C まで変化させた時の結果を図 6-1 に示す。キシレン収率は 300°C 以上ではほぼ一定となり, 高温では原料の不均化反応によって生成すると思われるベンゼンおよびテトラメチルベンゼンの収率が増加する。そして 400°C ではベンゼン収率が急増しているが, これはアルキルベンゼン類の脱アルキルによると思われる。また反応温度 400°C ではトリメチルベンゼンの転化率が大幅に増加しているのに反して, トルエンの転化率は見かけ上 350°C の場合よりも減少している。これは脱メチル反応によるトリメチル



Reaction Temp.	Conv.		Yield			Composition					
	tri- MeB	T	B	X	tet MeB	Xylene			triMeB		
						p-	m-	o-	135-	124-	123-
200	13.2	9.2	tr	10.2	1.0	25.7	48.6	25.7	51.1	44.8	4.1
250	41.0	39.8	1.0	37.0	2.4	23.9	54.9	21.2	35.2	59.0	5.8
300	43.0	54.2	2.3	43.7	2.8	23.9	54.8	21.3	32.3	61.5	6.2
350	45.8	54.2	3.0	44.1	3.0	23.8	54.5	21.7	26.3	66.0	7.7
400	61.4	42.0	5.4	44.4	2.0	23.1	56.2	20.7	26.3	65.8	7.9

Fig. 6-1 Effect of Reaction Temperature

reaction conditions; catalyst: HM, W/F: 180 g·hr/mol,
toluene/1,3,5-tri methylbenzene: 1.

ベンゼンや生成キシレンからトルエンが生成してくるためである。

以上キシレン収率が高く、原料の不均化や脱メチルなどの副反応が少なく 300°C を最適反応温度とした。

b) 接触時間

接触時間のパラメーターとして使用した W/F を 30 から $240 \text{ g}\cdot\text{hr}/\text{mol}$ まで変化させた結果を図 6-2 に示す。 $W/F=180 \text{ g}\cdot\text{hr}/\text{mol}$ 以上ではキシレン収率はほぼ一定となる。この傾向は第 5 章のトルエン不均化反応でも見られたが、触媒量を増加させても、触媒活性の経時的劣化をゆるやかにするだけで、目的生成物の収率を増加することはない、あたかも平衡状態に達しているかのようである。しかしながらこの場合の収率は平衡転化率から求めた理論量よりもかなり低い値にとどまっている。

c) トルエン対トリメチルベンゼンのモル比

トルエン対トリメチルベンゼンのモル比を 1 対 2 から 4 対 1 まで変化させて実験を行った結果を図 6-3 に示す。キシレン収率は原料のモル比が 1 対 1 の時に最大となり、トランスアルキル化反応が不均化反応よりも優先的に進行することかわかる。またトルエンを過剰にするとベンゼンが、そしてトリメチルベンゼンを過剰にするとトリメチルベンゼンの収率が増加し、それぞれトルエンおよびトリメチルベンゼンの不均化反応の割合が増加することを示している。

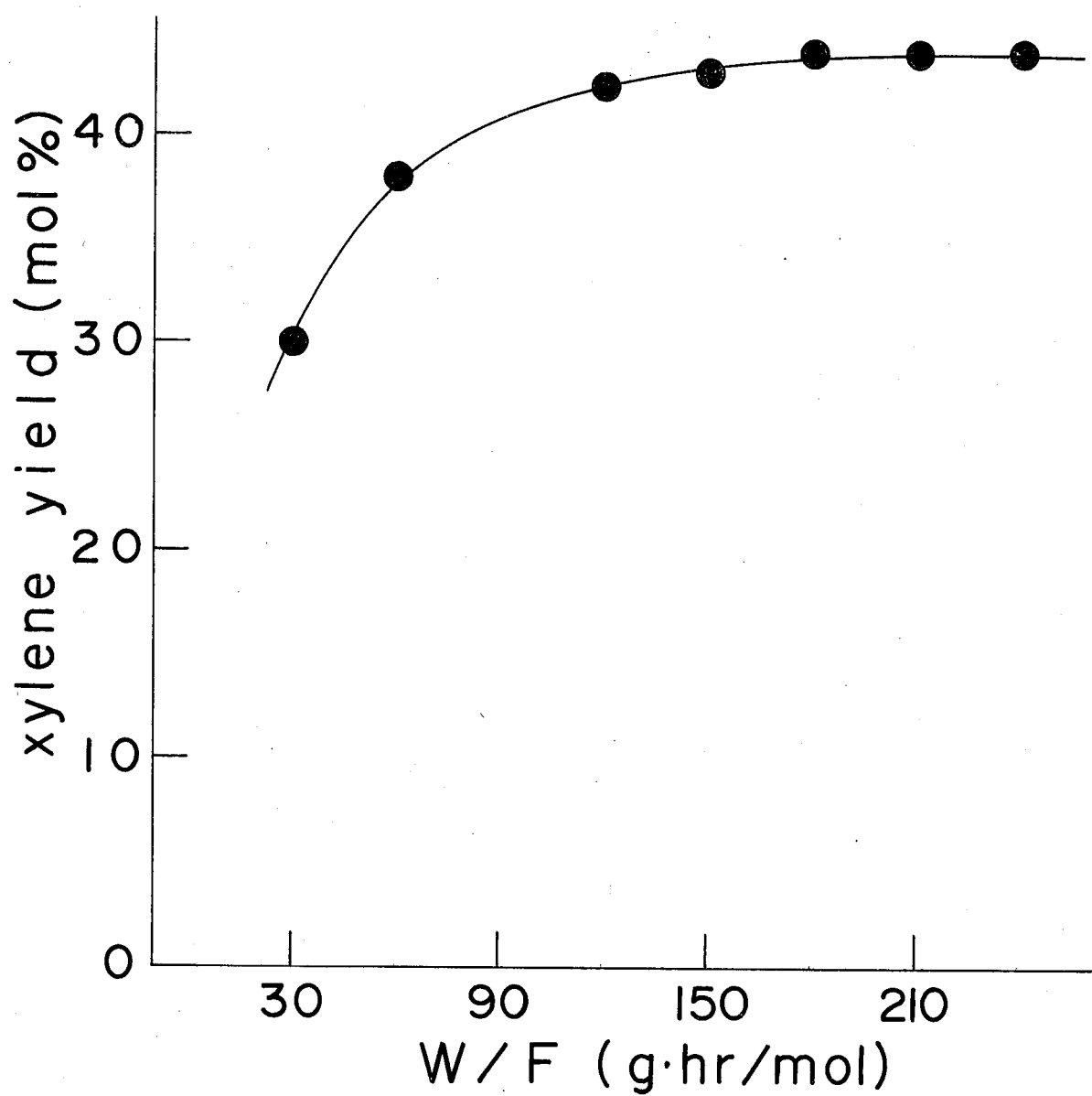


Fig. 6-2 Effect of Contact Time

reaction conditions

catalyst: HM, temperature: 300 °C,

toluene/1,3,5-tri methylbenzene: 1.

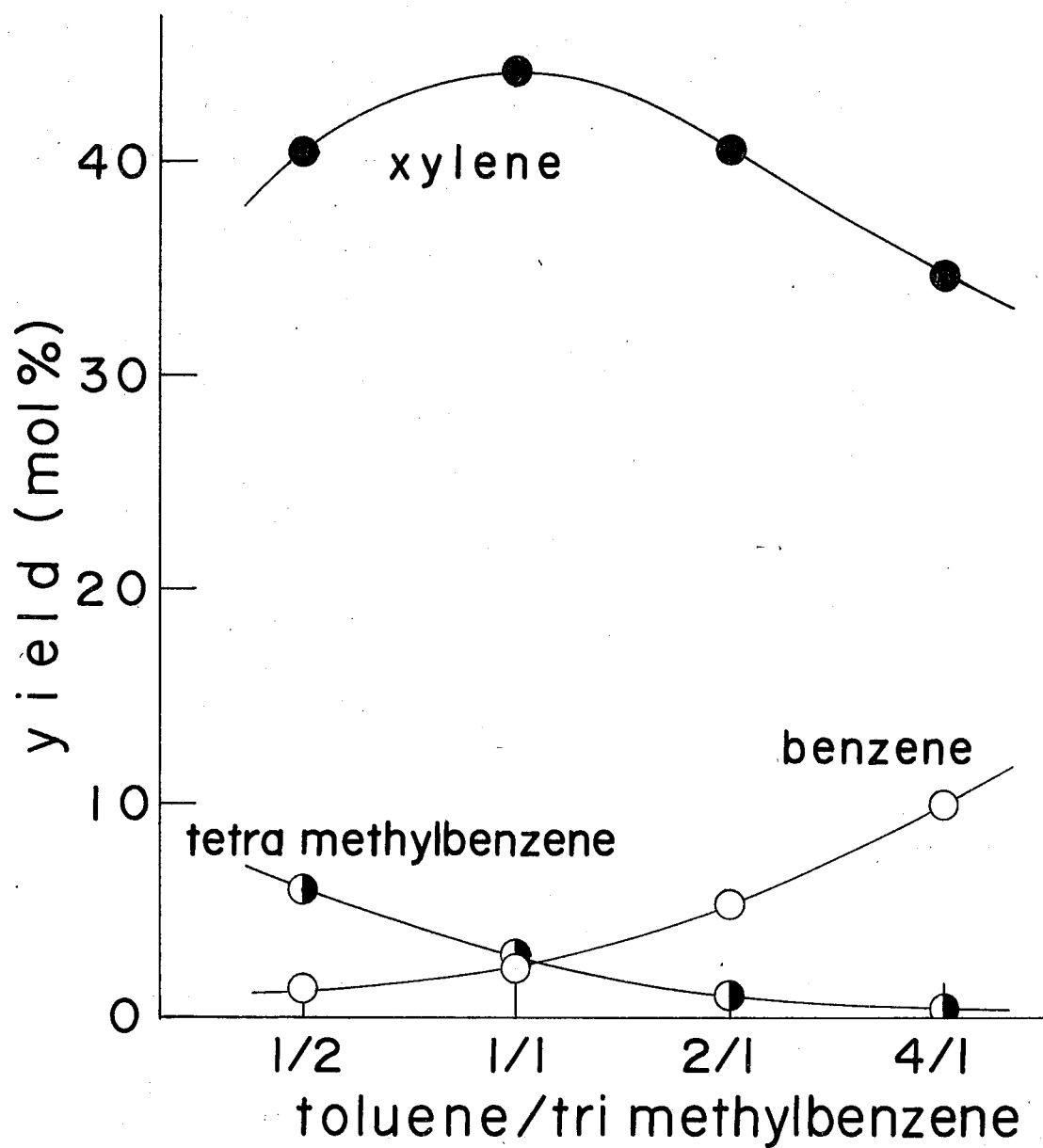


Fig. 6-3 Effect of Molar Ratio of Reactants

(toluene/1,3,5-tri methylbenzene)

reaction conditions

catalyst: HM, temperature: 300 °C, W/F: 180 g·hr/mol.

6.3.2 各種カチオン交換合成ゼオライトの触媒活性

HM 触媒を用いて反応条件の検討を行なった結果、反応温度 300°C 、W/F $180 \text{ g}\cdot\text{hr}/\text{mol}$ 、トルエン対トリメチルベンゼンのモル比 1 対 1 の最適条件を得た。この反応条件下で、各種カチオン交換ゼオライトを触媒として用いた時の結果を表 6-4 に示す。

表 6-4 各種カチオン交換ゼオライトの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における触媒活性

ゼオライト	イオン交換率 (%)	ti-MeB 転化率 (mol%)	収率 (mol%)			異性体組成 (mol%)					
			B	X	tot-MeB	キシレン			トリメチルベンゼン		
						p-	m-	o-	1,3,5-	1,2,4-	1,2,3-
HM	92	46.8	2.9	44.2	3.2	23.6	53.8	22.6	29.2	64.2	6.6
HZ	93	47.0	2.9	44.3	3.2	23.9	53.4	22.7	29.2	64.4	6.4
CeY	84	53.4	2.2	45.5	2.4	24.1	53.8	22.1	29.0	64.4	6.6
HY	77	44.0	1.2	45.3	3.4	24.2	53.9	21.9	28.9	64.7	6.4
NiY	80	29.8	0.8	29.7	3.1	25.1	53.9	21.0	48.9	46.6	4.5
ZnY	79	24.2	0.3	20.3	1.7	24.3	54.9	20.7	51.5	45.9	2.6
CoY	76	20.6	0.2	15.1	3.1	25.2	54.7	20.1	55.2	41.6	3.2
BeY	83	16.0	0.2	14.9	3.0	24.8	53.7	21.5	57.5	39.2	3.3
CuY	77	8.8	0.5	9.7	0.7	23.0	59.9	17.1	86.2	12.9	0.9
MgY	81	3.4	TR.	3.3	0.7	20.1	60.4	19.5	74.0	25.0	1.0

反応条件； 温度： 300°C 、W/F： $180 \text{ g}\cdot\text{hr}/\text{mol}$ 、トルエン/1,3,5-トリメチルベンゼン：1

H モルテナイトの他に CeY および HY 触媒がトランスアルキル化反応に大きな活性を有しており、他の Y 型ゼオライトもトルエンの不均化反応の場合

よりも活性が大きい。また併起するはずのトルエンおよびトリメチルベンゼンの不均化反応は、ベンゼンおよびテトラメチルベンゼンの収率に見られるように非常に少ない。これよりトランスアルキル化反応は不均化反応よりも起りやすいと言える。

6.3.3 トリメチルベンゼン各異性体の反応性

トリメチルベンゼンとして、1,3,5-異性体を代表させて以上の実験を行なったが、他の1,2,4-および1,2,3-異性体とトルエンとのトランスアルキル化反応を行ない、その反応性について研究した。

1,3,5-トリメチルベンゼンを用いた場合の最適反応条件下で、HM触媒によるトルエンとトリメチルベンゼン各異性体のトランスアルキル化反応の結果を図6-4と表6-5に示す。

表 6-5 トルエンとのトランスアルキル化反応におけるトリメチルベンゼン各異性体の反応性

tri-MeB 異性体	転化率(mol%)		収率(mol%)			異性体組成(%)					
	tri-MeB	T	B	X	tot-MeB	キシレン			トリメチルベンゼン		
						p-	m-	o-	1,3,5-	1,2,4-	1,2,3-
1,3,5-	46.8	53.8	2.9	44.2	3.2	23.6	53.8	22.6	29.2	64.2	6.6
1,2,4-	46.2	54.2	2.6	44.5	3.2	23.8	53.8	22.4	28.2	65.2	6.6
1,2,3-	47.8	51.6	2.6	44.0	3.1	23.7	53.8	22.5	28.7	64.8	6.5

反応条件: 温度: 300°C, W/F: 180 g.hr/mol, トルエン/トリメチルベンゼン: 1

触媒: HM

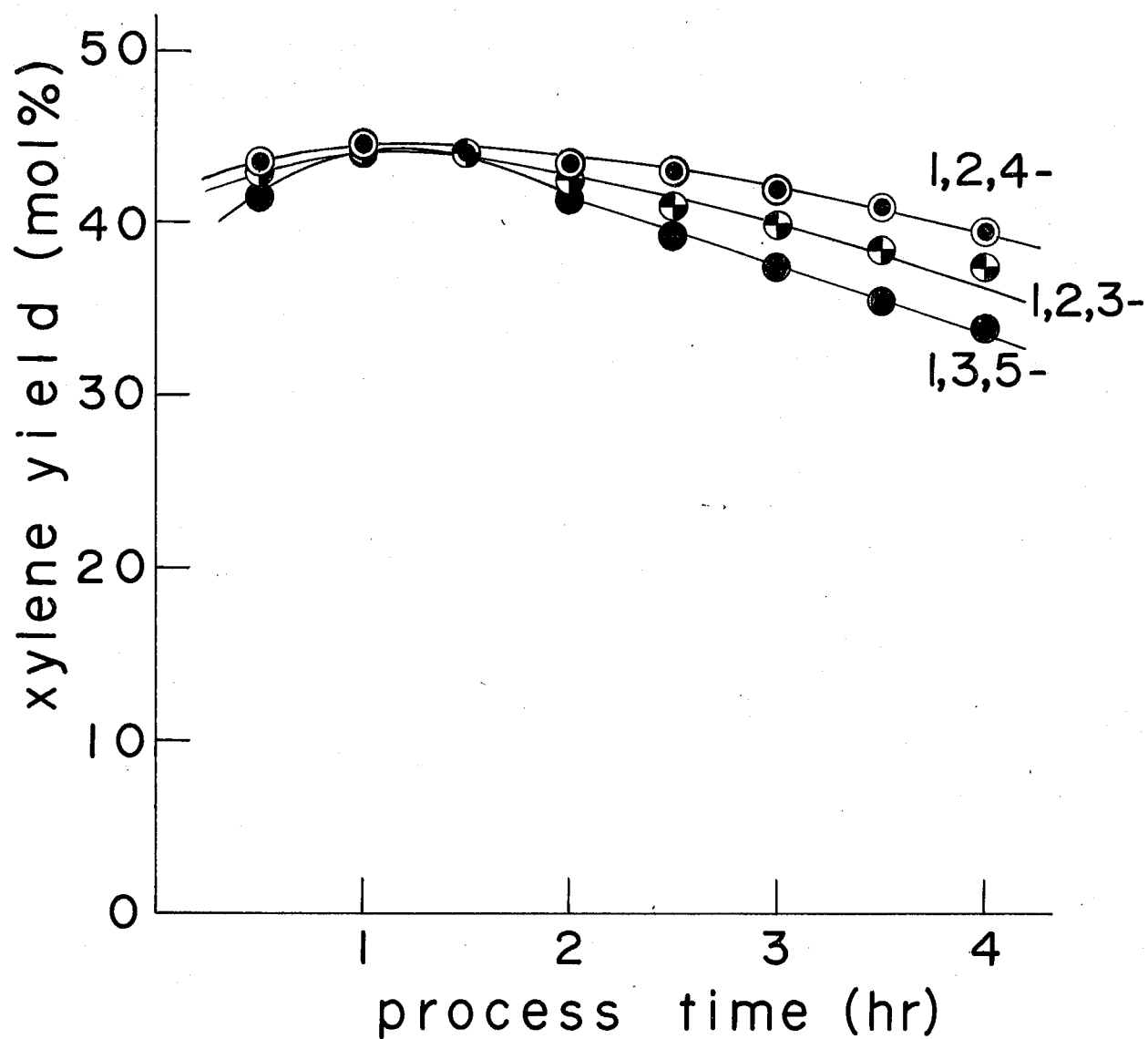


Fig. 6-4 Activity of Each Isomer of Trimethylbenzene
reaction conditions
catalyst: HM, temperature: 300 °C, W/F: 180 g·hr/mol,
toluene/trimethylbenzene: 1.

この反応条件下ではトリメチルベンゼン異性体による反応性の相違は全く見られない。しかも未反応のトリメチルベンゼンの異性体組成はいずれも熱力学的平衡値にほぼ一致している。また原料として300°Cにおける平衡組成になるように各異性体を混合したトリメチルベンゼンを用いた場合の結果は、各異性体を単独で用いた結果と一致した。これらの事実より、原料のトリメチルベンゼンはトランスアルキル化よりもいち早く電性化して、熱力学的平衡組成にあつたトリメチルベンゼン各異性体の混合物としてトルエンと反応しているものと思われる。

反応条件を温度 200°C, W/F 60 g.hr/mol という、より温和な条件にして、トリメチルベンゼン各異性体とトルエンとのトランスアルキル化反応を行なった結果を表 6-6 に示す。

表 6-6 トルエンとのトランスアルキル化反応におけるトリメチルベンゼン各異性体の反応性

tri-MeB 異性体	転化率 (mol%)		収率 (mol%)			異性体組成 (%)					
	T	tri-MeB	B	X	tet-MeB	キシレン			トリメチルベンゼン		
						p-	m-	o-	1,3,5-	1,2,4-	1,2,3-
1,3,5-	2.2	3.5	TR.	2.6	0.2	24.0	50.8	25.2	86.2	13.0	0.8
1,2,4-	4.6	11.4	TR.	6.1	1.7	25.9	40.3	33.8	3.9	89.8	6.3
1,2,3-	2.4	11.8	TR.	5.7	1.4	28.8	39.9	31.3	0.9	42.3	56.8

反応条件; 温度: 200°C, W/F: 60 g.hr/mol, トルエン/トリメチルベンゼン: 1,

触媒: HM

この反応条件下では未反応トリメチルベンゼンの組成に見られるように、異性化反応は比較的少なく、トリメチルベンゼン各異性体間に反応性の相違があらわれる。すなわちトリメチルベンゼン各異性体間のトルエンとのトランスアルキル化反応における反応性の順は $1,2,4 > 1,2,3 > 1,3,5$ となる。ただし $1,2,3$ -異性体は $1,2,4$ -異性体へと 40% 以上も異性化しており、 $1,2,3$ -異性体独自のトランスアルキル化の反応性は判別しにくい。このような異性体間の反応性の相違は、その分子形状とモデルサイトの細孔径との幾何学的な因子を合人していると考えられ、第7章で詳述する。

6.3.4 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

トリメチルベンゼンに含まれる 3 つのメチル基のうち、どの位置のメチル基が最も他の芳香族へ移りやすいかを調べるために、ベンゼンとトリメチルベンゼン各異性体とのトランスアルキル化反応を行った。その結果を表 6-7 に示す。

もし原料トリメチルベンゼンおよび生成キシレンの異性化が、トランスアルキル化反応と同時に進行しないと仮定すれば、 $1,3,5$ -トリメチルベンゼンからは m -キシレンだけが、 $1,2,4$ -トリメチルベンゼンからは、 o -, m -, p -各キシレン異性体が $1:1:1$ の割合で、そして $1,2,3$ -異性体からは o -と m -キシレンが $2:1$ の割合でそれぞれ生成するはずである。表示したように、 $1,2,4$ -トリメチルベンゼンでは m -キシレン生成が最も多く p -キシレン生成が最も少ない。そして

1,2,3-トリメチルベンゼンからは *o*-キシレンの生成が最も多いといえ、
m-キシレン生成も多く、その差は小さい。一方 1,3,5-トリメチルベンゼン
 の場合には、*m*-キシレン以外にも *o*-と *p*-キシレンがそれぞれ生成して
 いる。この事実が トランスアルキル化反応と同時に 電性化反応も一部進
 行していることを示している。しかしながら 電性化反応の影響が小さい
 とすれば、以上の結果より、トリアルキルベンゼンからメチル基が一つ
 移動することにより生成するキシレンは *m*- > *o*- > *p*- の順に生成
 しやすいと推定できる。

表 6-7 ベンゼンとトリメチルベンゼン各異性体とのトランスアルキル化
 反応

tri- MeB 異 性 体	転化率 (mol%)		収率 (mol%)			異性体 組成 (%)					
						キシレン			トリメチルベンゼン		
	B	tri- MeB	T	X	tert- MeB	p-	m-	o-	1,3,5-	1,2,4-	1,2,3-
1,3,5-	2.7	2.5	1.2	1.4	TR.	10.3	63.3	26.4	85.1	14.0	0.9
1,2,4-	4.0	10.5	2.3	3.8	1.2	16.4	47.4	36.2	4.7	88.8	6.5
1,2,3-	2.7	8.8	1.6	3.2	0.9	11.9	43.8	44.3	0.7	34.5	64.8

反応条件； 温度：200°C， W/F：60 g·hr/mol， ベンゼン/トリメチルベンゼン：1，

触媒：HM

キシレン異性体の生成し易さの順は、反応温度 (200°C) におけ
 る各キシレン異性体の安定性の順序と一致する。このようにトリメチ
 ルベンゼンから移動するメチル基の位置は残りの2つのメチル基の

配置の熱力学的な安定性で定められる。すなわちトリメチルベンゼンからメチル基が $m \rightarrow o \rightarrow p$ (反応温度 200°C の場合) の順に多い。 - オトルエンとのトランスアルキル化反応の結果 (表 6-6) では, 表 6-7 の結果と比較して p -キシレンの生成する割合が多い。この p -キシレン生成は主にトルエンへのトリメチルベンゼンからのメチル基の移動によると考えられる。ゆえに HM 触媒を用いた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において, トリメチルベンゼンからトルエンへ移動するメチル基は主にトルエンの p 位へ移動すると推定される。

6.4 結論

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は H モルテンイトおよび HY, CeY フォーシヤサイトを触媒に用いることにより, 容易に進行し, キシレンを生成する。この時反応条件を適当に選択することにより, ベンゼンおよびテトラメチルベンゼンの生成に見られる原料のトルエンおよびトリメチルベンゼンの不均化反応を抑制して, トランスアルキル化反応を, キシレン収率を低下させることなく選択的に進行させることができる。

トリメチルベンゼン異性体のトランスアルキル化の反応性は, HM 触媒において, $1,2,4- > 1,2,3- > 1,3,5-$ の順序になる。またベンゼンとトリメチルベンゼンとのトランスアルキル化反応の結果

を合せて考察することにより、トリメチルベンゼンからトルエンへのメチル基の移動は主にトルエンのpara位へ起ると推定した。

第 7 章 トルエンとエチルトルエンのトランスアルキル化反応

7.1 緒言

現在工業的に石油ナフサより生産される芳香族炭化水素の C₉ 留分には、トリメチルベンゼンの他にエチルトルエンが大量に含まれている。このエチルトルエンを有効に利用するためトルエンとトランスアルキル化反応を行なわせ、キシレンおよびエチルベンゼンを生成することを目的とする。

エチルトルエンには 3 種の異性体があり、その熱力学的平衡組成を表 7-1 に示す。

表 7-1 エチルトルエン異性体の熱力学的平衡組成

エチルトルエン 異性体	温度 (°K)				
	400	500	600	700	800
o-エチルトルエン	10.9	13.9	16.3	18.3	20.0
m-エチルトルエン	50.1	50.4	50.2	50.1	49.8
p-エチルトルエン	38.9	35.7	33.6	31.6	30.1

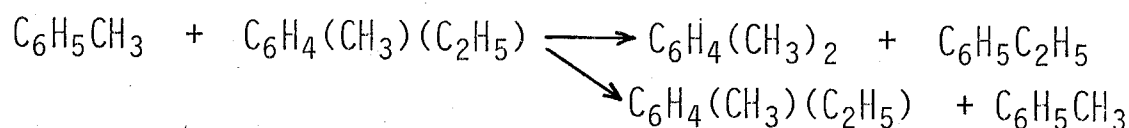
トルエンとエチルトルエンのトランスアルキル化反応およびエチルトルエンの不均化反応を式 7-1 と 7-2 に示す。この他にトルエンの不均化反応も考えられる。

原料エチルトルエンおよび生成キシレン各異性体がそれぞれ

熱力学的平衡組成にありと仮定して、トルエンとエチルトルエンのトランスアルキル化反応の熱力学的平衡転化率を算出した結果を表 7-2 に示す。

トランスアルキル化反応

(7-1)



不均化反応

(7-2)

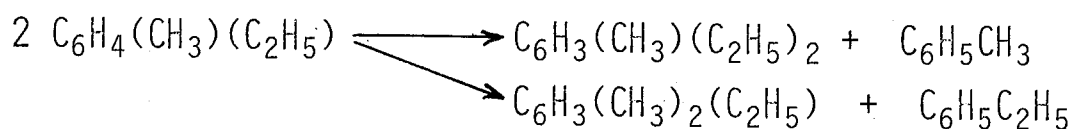


表 7-2 トルエンとエチルトルエンのトランスアルキル化反応
における平衡転化率

温 度 (°K)	400	500	600	700	800
平衡定数 (K_p)	8.1196	7.0082	6.3889	6.0488	5.7940
平衡転化率 (x)	0.740	0.726	0.717	0.711	0.706

エチルトルエンはトルエンと反応してキシレンとエチルベンゼンを生成する他に、不均化反応によりメチルジエチルベンゼンとトルエンに、あるいはジメチルエチルベンゼンとエチルベンゼンへ転化する。ここではトランスアルキル化反応 (式 7-1) が選択的に進行する反応条件について考察し、合せてトランスアルキル化生成物に対するモルテンナイトと Y 型ゼオライトの選択性について考察する。

7.2 実験

7.2.1 原料

トルエンは市販特級品をそのまま使用した。エチルトルエンは各異性体のうち市販品で 99% 以上の純度を有する *m*-エチルトルエンをそのまま使用した。ガスクロマトグラフィーによつて *m*-エチルトルエン中には不純物としてエチルベンゼン および *o*-, *p*-各エチルトルエンとそれぞれ微量含んでいることがわかった。

7.2.2 触媒

日本化学工業製合成モルテナイト (NaM) および Linde 社製 Y 型合成ゼオライト (SK-40) を 1N の塩化アルミニウム水溶液を用いて通常のイオン交換処理の後、500°C で焼成して調製した HM および HY ゼオライトを触媒に用いた。イオン交換率はそれぞれ HM 92%, HY 77% である。

7.2.3 分析

反応生成物のうち液体生成物についてのみガスクロマトグラフィーを用いて分析を行った。分析条件は第 6 章と同様である。すなわち C₉ までの芳香族炭化水素はゼオライト 545 担持 ベントン-34 と DNP 混合液相カラムとして C₁₀ および C₁₁ 芳香族炭化水素はスクアラン (Squalane) キャピラリーカラムとそれぞれ用いて分析した。なおジエチルベンゼン異性体の分離定量はこの分析条件では不可能であった。

7.2.4 実験装置および方法

第2章で用いたと同様の常圧固定床流通式反応装置を用いた。触媒は反応前に反応管中でHMの場合は 600°C で1時間、HYの場合は 500°C で2時間窒素気流中でそれぞれ焼成する。また原料芳香族炭化水素の5倍モル量の窒素とキャリアーおよび稀釈剤として用いた。その他の点は第2章における方法と同様である。

7.3 結果 および考察

触媒活性は経時的に変化するため、ここで用いた収率および転化率の値は経時的に収率が極大値を示した時の値を用いた。なお収率および転化率の定義は第6章と同様次の通りである。

$$\text{収率} = \frac{\text{アルキルベンゼンの生成量 (mol)}}{\text{原料 (トルエン + エチルトルエン) 投給量 (mol)}} \times 100 \text{ (mol \%)}$$

$$\text{転化率} = \frac{\text{反応したトルエンまたはエチルトルエン量 (mol)}}{\text{原料 (トルエンまたはエチルトルエン) 投給量 (mol)}} \times 100 \text{ (mol \%)}$$

エチルトルエンはトルエンとトランスアルキル化反応を行なうと同時に、不均化反応を併起すると思われる。そこでエチルトルエンの不均化反応を行ない、その結果を表7-3に示す。

反応温度が 200°C という比較的低温でも、エチルトルエンの不均化の反応性は大きく、トルエンとメチルジエチルベンゼンを、エチルベンゼンとジメチルエチルベンゼンとそれぞれ等量つつ生成している。しかしその他にジエチルベンゼン、キシレンさらに 300°C の反応温度では

表 7-3 m-エチルトルエンの不均化反応

反応温度 (°C)	転化率 (mol%)	収 率 (mol%)								異性体組成 (%)					
										キシレン			エチルトルエン		
		B	T	EtB	X	TRI-MEB	DI-EtB	DIME EtB	ME-DI EtB	P-	M-	O-	P-	M-	O-
200	29.0	TR.	8.9	2.9	2.8	0	2.6	2.9	8.9	23.3	36.5	40.2	25.0	63.1	11.9
300	61.3	1.8	18.3	9.9	9.8	1.2	6.1	5.9	7.2	28.7	51.0	20.3	26.5	60.3	13.2

反応条件; W/F: 180 g.hr/mol, 触媒: HM

表 7-4 反応温度の影響

反応温度(°C)	転化率(mol%)		収率 (mol%)			異性体組成						
	T	M-ETT	B	C ₈	C ₉ ~C ₁₁ [*]	C ₈				エチルトルエン		
						EtB	P-X	M-X	O-X	P-	M-	O-
200	0	17.0	0.4	3.9	4.2	51.2	21.4	15.2	12.2	26.0	62.6	11.4
250	23.8	54.2	5.8	24.8	8.4	43.8	15.6	29.4	11.2	27.2	59.9	12.9
300	28.6	68.2	9.3	28.7	10.4	39.7	16.1	31.4	12.8	27.3	59.7	13.0

反応条件; W/F: 180 g.hr/mol, トルエン/n-エチルトルエン: 1, 触媒: HM.

* 表 7-5 参照

ベンゼンとトリメチルベンゼンも同時に生成しており、一次生成物の逐次的な反応がかなり進行していると要われる。このようにエチルトルエンは反応性が大きく、生成する芳香族炭化水素の経路は複雑になってくる。

7.3.1 反応条件の検討

エチルトルエン電性体のうちメタ電性体を用い、HM触媒によるトルエンとのトランスアルキル化反応の反応条件を検討した。

a) 反応温度

反応温度を200から300℃まで変化させた結果を図7-1と表7-4に示す。反応温度を上げるとC₈芳香族の収率は増加し、そのうちキシレンの占める割合が増加する。これはベンゼン収率の増加に見られるようにトルエンの不均化が活発になるためである。一方反応温度200℃では生成するC₈芳香族中のエチルベンゼンとキシレンの割合はほぼ等しく、C₈芳香族はトランスアルキル化反応によって主に生成していると思われる。しかしながら各反応温度におけるトルエンとエチルトルエンの転化率には大きな相違があり、特に200℃ではトルエンの転化率は見かけ上零になってしまふ。これはエチルトルエンの反応性がトルエンに比較して大きく、エチルトルエンの不均化反応が優先的に起る、トルエンが生成しているものと思われる。

b) 接触時間

接触時間のパラメーターであるW/Fを変化させた結果を図7-2

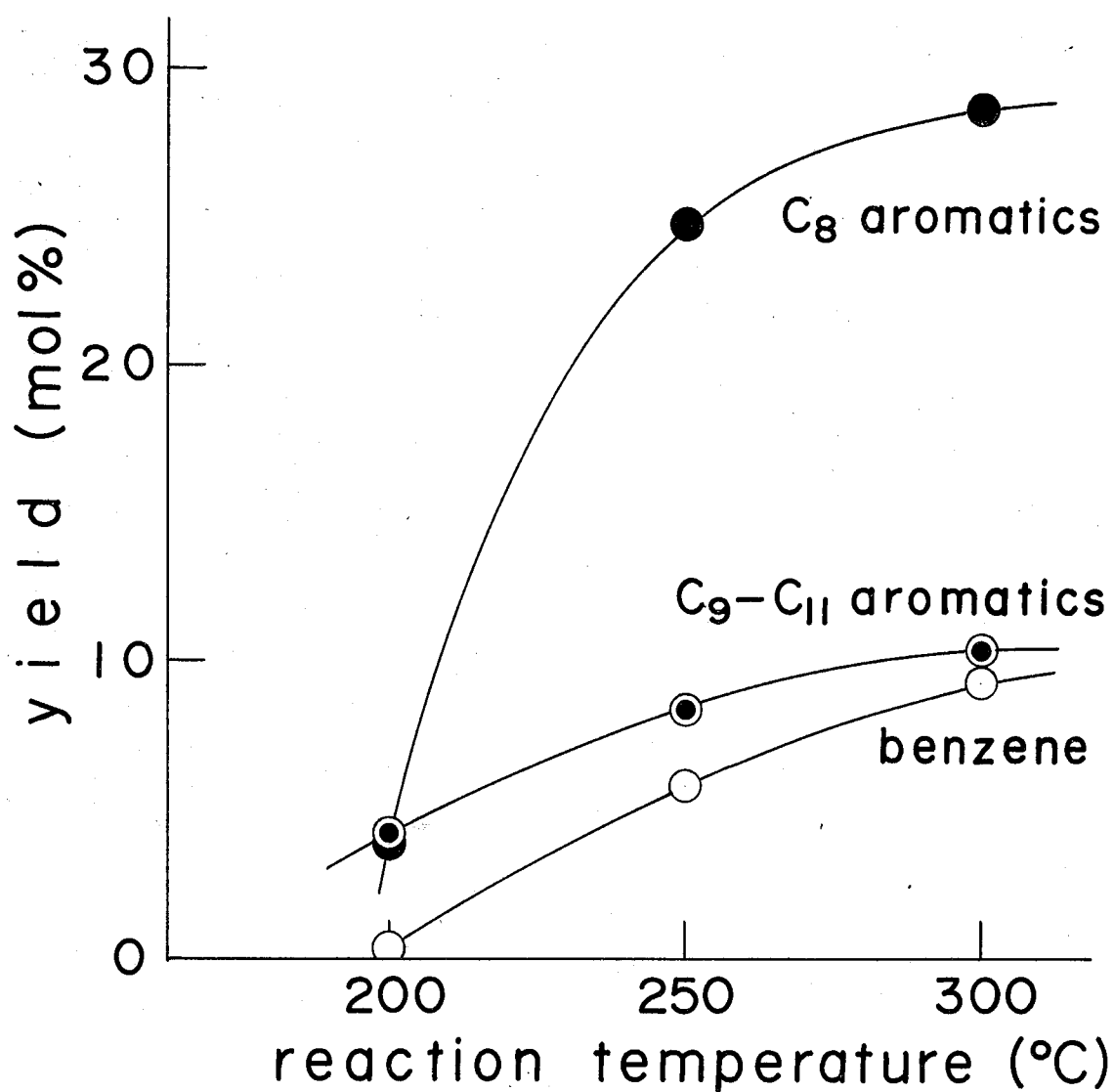


Fig. 7-1 Effect of Reaction Temperature

reaction conditions

catalyst: HM, W/F: 180 g·hr/mol, toluene/m-ethyltoluene: 1.

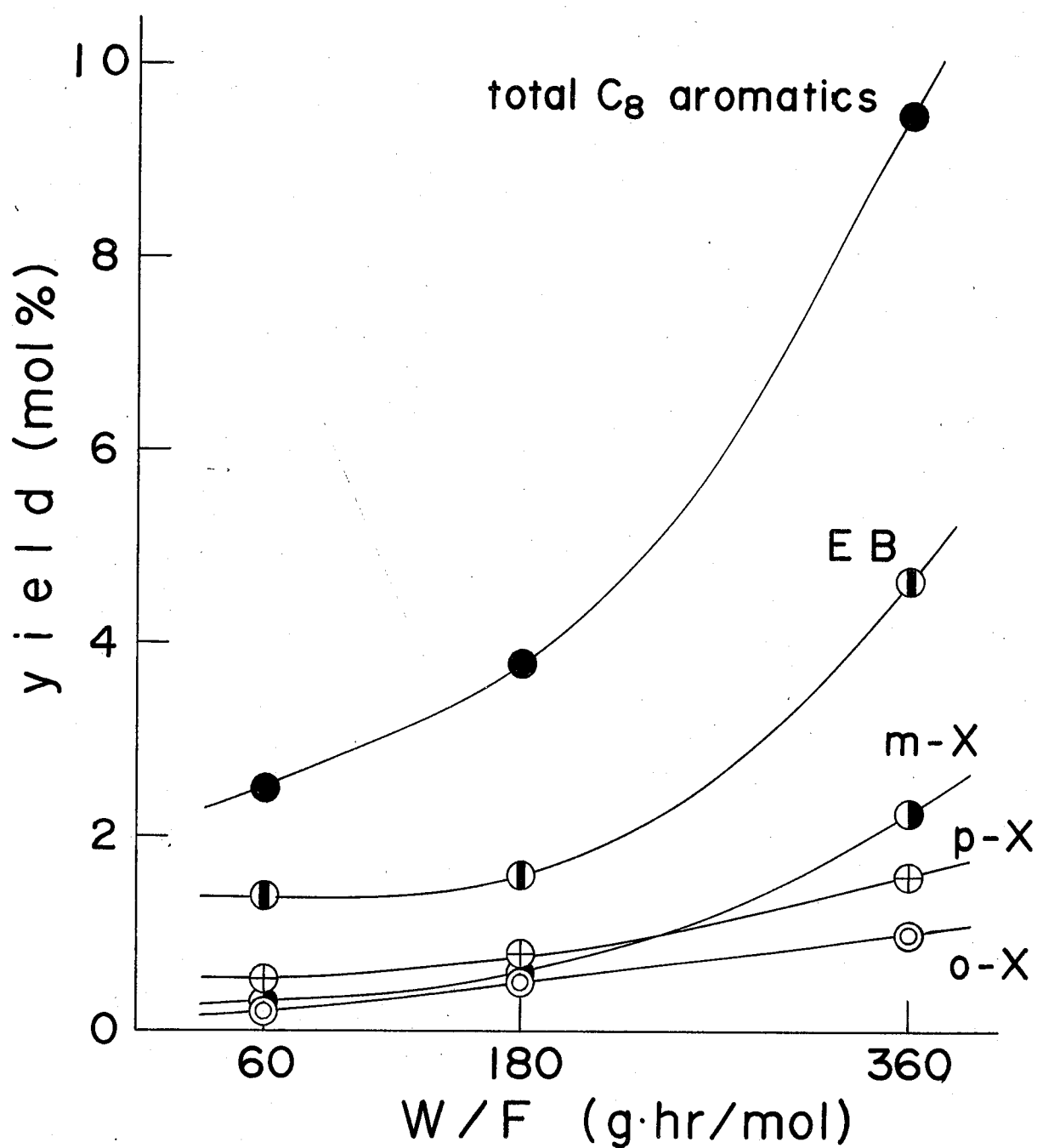


Fig. 7-2 Effect of Contact Time

reaction conditions

catalyst: HM, temperature: 200 °C, toluene/m-ethyl-
toluene: 1.

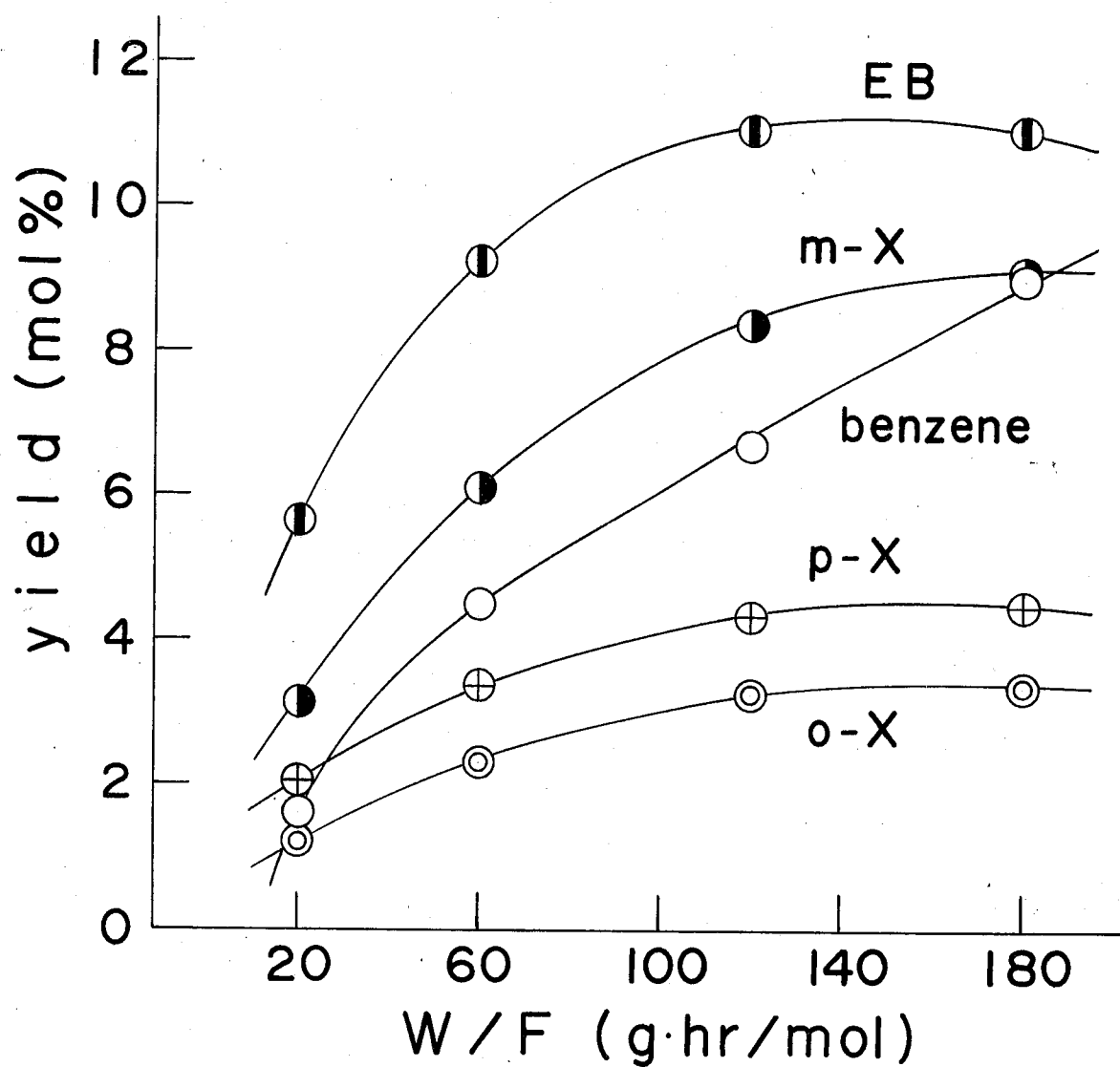


Fig. 7-3 Effect of Contact Time

reaction conditions

catalyst: HM, temperature: 300 °C, toluene/m-ethyl-
toluene: 1.

と7-3に示す。反応温度 200°C では、 W/F によらずエチルベンゼンは生成 C_8 芳香族中ほぼ50%を占め、 C_8 芳香族の生成にはトランスアルキル化反応が主に寄与していることがわかる。また W/F の小さい条件では生成キシレン異性体中 p -キシレンが最も多くの割合を占め、 W/F の増加と共に m -キシレンがキシレン異性体組成中最大となる。これはトランスアルキル化反応では、エチルトルエンからのメチル基移動がトルエンのパラ位に主に起ることを示しており、トリメチルベンゼンの場合(第6章参照)と同一傾向にある。

C) トルエン対エチルトルエンのモル比

トルエン対エチルトルエンのモル比を変えた結果を図7-4と表7-5に示す。反応温度 200°C , 300°C いずれの場合も生成してくる C_8 芳香族の収率は原料モル比によらず、ほぼ一定である。しかしながらトルエンの転化率はエチルトルエンの転化率よりも常に非常に少なく、エチルトルエンは不均化反応を併起してトルエンを生成していることを示している。 200°C では、生成するエチルベンゼンとキシレンの量はほぼ等しく、また生成キシレン異性体中 p -キシレンの占める割合が最大であることから、トルエンがエチルトルエンの4倍量存在しても、トルエンの不均化反応は少なく、 C_8 芳香族は主としてトルエンとエチルトルエンのトランスアルキル化反応で生成するものと思われる。一方 300°C では、トルエンの比率を大きくしていくと、 C_8 芳香族ではエチルベンゼン収率よりもキシレン収率が大きく、また生成キシレン異性体中では m -キシレンの占める割合が増加する。さらに

表 7-5 トルエン対 m-エチルトルエンのモル比の影響

T/ET	反応温度 (°C)	転化率 (mol%)		収率 (mol%)			異性体組成 (%)						
		T ET		B	C ₈ C ₉ ~C ₁₁ *		C ₈				エチルトルエン		
							ETB	P-X	M-X	O-X	P-	M-	O-
1/1	300	28.6	68.2	9.3	28.7	10.4	39.7	16.1	31.4	12.8	27.3	59.7	13.0
2/1	300	37.8	64.4	12.3	28.3	6.0	33.6	16.2	35.1	15.1	27.0	59.9	13.1
4/1	300	40.3	61.0	16.0	25.4	2.9	25.7	18.6	41.0	14.7	27.2	60.4	12.4
1/1	200	0	17.0	0.4	3.9	4.2	51.2	21.4	15.2	12.2	26.0	62.6	11.4
2/1	200	2.0	18.1	0.7	3.9	2.8	50.8	23.8	16.8	8.6	26.7	61.1	12.2
4/1	200	4.2	19.0	0.9	3.8	1.2	45.1	26.9	19.8	8.1	27.1	61.4	11.5

* C₆H₃(CH₃)₃, C₆H₄(C₂H₅)₂, C₆H₃(CH₃)₂(C₂H₅), C₆H₃(CH₃)(C₂H₅)₂ を含む

反応条件; W/F: 180 g·hr/mol, 触媒: HM

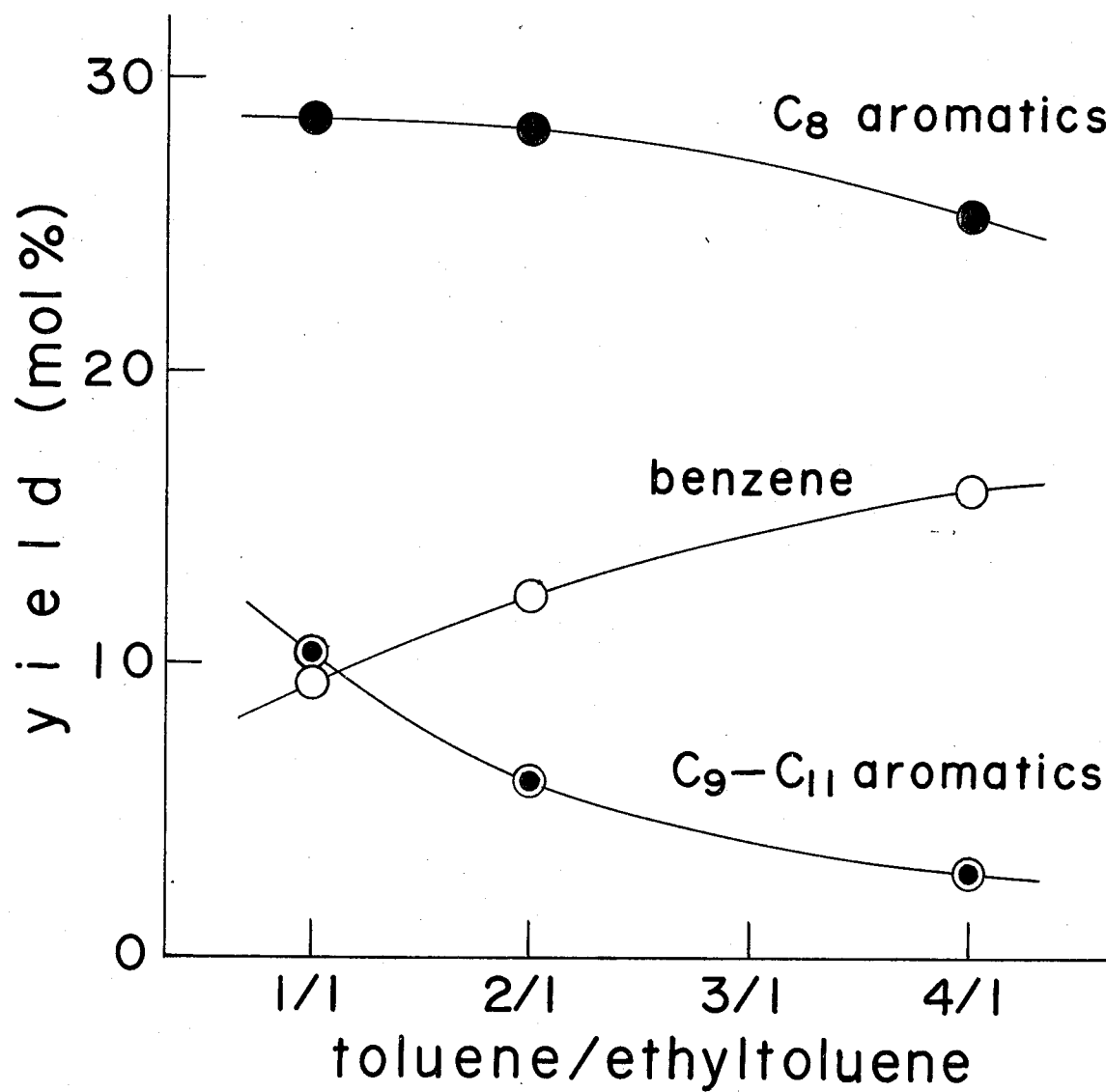


Fig. 7-4 Effect of Molar Ratio of Reactants
(toluene/m-ethyltoluene)

reaction conditions

catalyst: HM, temperature: 300 °C, W/F: 180 g·hr/mol.

ベンゼンの収率も増加することから、 300°C ではエチルトルエンとトルエンのトランスアルキル化反応およびエチルトルエンの不均化反応に加えて、トルエンの不均化反応によっても C_8 芳香族が生成していることがわかる。

7.3.2 HYゼオライトの触媒活性

HYゼオライトを触媒としてトルエンと *m*-エチルトルエンのトランスアルキル化反応を行なった結果を表7-6に示す。

HMの触媒活性と比較すると、反応温度 300°C では C_8 芳香族の収率はやや少ないだけだが、トルエンの見かけの転化率は非常に小さく、 W/F 20 g/hr/mol では、トルエンは消費量よりも生成量が多い状態になっている。—オエチルトルエンの転化率はHM触媒の場合と同程度だが、不均化生成物であるジメチルエチルベンゼンやメチルジエチルベンゼンの生成は少なく、 C_8 芳香族やトルエンの生成にはエチルトルエンの不均化反応よりもポリアルキルベンゼンの脱アルキル反応の寄与が大きいと思われる。反応温度 200°C の場合では、トルエンとエチルトルエンのトランスアルキル化反応はほとんど起らず、わずかにエチルトルエンの不均化反応が起るのみで、低温におけるHY触媒の活性はHM触媒に比較して相当小さいものと思われる。

HY触媒とHM触媒によるそれぞれ生成するトリアルキルベンゼンの電性体分布に特徴的な相違があることが判明した。すなわち、表7-7にHM触媒およびHY触媒によるトルエンと *m*-エチルトルエンのトランスアルキル化反応および *m*-エチルトルエンの不均化反応による生

表 7-6 HY 触媒によるトルエンと m-エチルトルエンのトランスアルキル化反応

反応温度 (°C)	W/F (g·hr/mol)	転化率(mol%)		収率 (mol%)			異性体組成(%)						
							C ₈				エチルトルエン		
		T	ET	B	C ₈	C ₉ ~C ₁₁ [*]	ETB	P-X	M-X	O-X	P-	M-	O-
300	180	10.6	70.4	5.2	27.3	8.0	34.2	17.7	32.9	15.2	27.1	59.6	13.3
300	20	-2.6	25.0	0.4	5.7	5.1	44.8	15.1	20.3	19.8	16.7	74.7	8.6
200	180	-3.0	6.4	0	0.3	1.4	—	—	—	—	2.3	95.9	1.8
200	60	-1.0	1.4	0	TR.	0.2	—	—	—	—	1.1	98.2	0.7

* C₆H₃(CH₃)₃, C₆H₄(C₂H₅)₂, C₆H₃(CH₃)₂(C₂H₅), C₆H₃(CH₃)(C₂H₅)₂ を含む

反応条件; トルエン/m-エチルトルエン: 1, 触媒: HY

表7-7-1 m-エチルトルエン不均化 および トルエンと m-エチルトルエンのトランスアルキル化 反応生成物

反 応 触 媒	エチルトルエン不均化		エチルトルエン不均化		トランスアルキル化		トランスアルキル化		トランスアルキル化	
	HM		HM		HM		HM		HM	
反応温度(℃)	300		200		300		300		200	
W/F (g-hr/mol)	180		180		180		20		60	
生成物 (mol%)	生 成 物	異 性 体	生 成 物	異 性 体	生 成 物	異 性 体	生 成 物	異 性 体	生 成 物	異 性 体
ベンゼン	1.8		TR.		9.3		1.8		0	
トルエン	18.3		8.9		35.7		45.3		49.3	
エチルベンゼン	9.9		2.9		11.5		5.6		1.2	
キシレン	9.8		2.8		17.2		6.2		0.9	
エチルトルエン	39.8		71.0		15.9		35.9		47.2	
トリメチルベンゼン	1.2		0		1.4		0.3		0	
ジエチルベンゼン	6.1		2.6		2.7		1.4		0.2	
m-		65.1		63.0		64.8		65.1		67.9
p-, o-		34.9		37.0		35.2		34.9		32.1
ジメチルエチルベンゼン	5.9		2.9		3.5		1.8		0.4	
13-diMe-5-EtB		29.8		8.6		37.8		16.1		6.5
14-diMe-2-EtB		17.9		21.0		14.4		18.6		20.1
13-diMe-4-EtB		18.1		22.3		21.1		22.0		21.8
12-diMe-4-EtB		34.2		48.1		26.7		43.3		51.6
メチルジエチルベンゼン	7.2		8.9		2.8		1.7		0.8	
1-Me-35-diEtB		40.8		12.6		52.2		23.4		10.1
1-Me-34-diEtB		12.5		14.5		8.7		13.7		16.2
1-Me-24-diEtB		23.7		37.5		19.2		31.7		26.6
1-Me-25-diEtB		23.0		35.4		19.9		31.2		47.1

表7-7-2 トルエンとm-エチルトルエンのトランスアルキル化

反応生成物

反応 触媒	トランスアルキル化 HM		トランスアルキル化 HY		トランスアルキル化 HY		トランスアルキル化 HY	
反応温度(°C)	200		300		300		200	
W/F (g·hr/mol)	180		180		20		60	
生成物 (mol%)	生成物	異性体	生成物	異性体	生成物	異性体	生成物	異性体
ベンゼン	0.4		5.2		0.4		0	
トルエン	50.0		44.7		51.3		51.5	
エチルベンゼン	2.0		9.4		2.5		0.3	
キシレン	1.9		17.9		3.2		0	
エチルトルエン	41.5		14.8		37.5		46.8	
トリメチルベンゼン	0		2.7		0		0	
ジエチルベンゼン	1.3		1.6		1.0		TR.	
m-		66.8		64.2		64.7		—
o-, p-		33.2		35.8		35.3		—
ジメチルエチルベンゼン	0.9		2.7		1.6		TR.	
1,3-diMe-5-EtB		14.8		38.2		36.4		—
1,4-diMe-2-EtB		18.0		15.7		19.8		—
1,3-diMe-4-EtB		21.9		16.5		14.8		—
1,2-diMe-4-EtB		45.3		29.6		29.0		—
メチルジエチルベンゼン	2.0		1.0		2.5		1.4	
1-Me-3,5-diEtB		19.7		55.1		52.0		76.1
1-Me-3,4-diEtB		15.9		7.4		9.6		7.3
1-Me-2,4-diEtB		30.1		19.6		19.5		5.5
1-Me-2,5-diEtB		34.3		17.9		18.9		11.1

成物の全生成物中に占める割合とトリアルキルベンゼンの置性体組成を示す。両触媒とも 1,2,3-トリアルキルベンゼン置性体の生成は認められない。これは 1,2,3-置性体が熱力学的に非常に不安定であるためと考えられる。HF 触媒では 1,2,4-置性体の生成よりも 1,3,5-置性体の生成が多いが、一オ HM 触媒では 1,2,4-置性体が圧倒的に多く生成している。ジメチルエチルベンゼンおよびメチルジエチルベンゼンのそれぞれの置性体の熱力学的平衡組成は、熱力学データの不足から計算できないが、(Sicaeny⁵³⁾ によって実験的に求められた値を表 7-8 に示す。彼によれば平衡組成において総量では 1,2,4-置性体が最も多く存在するが、個々の置性体中では 1,3,5-置性体が最も安定である。

アルキルベンゼン置性体の安定性には熱力学的な平衡とは別に、芳香族の相対塩基度に関する要因がある。すなわち HF-BF₃ 系触媒あるいは HBr-AlBr₃ 系触媒によるアルキルベンゼンのトランスアルキル化反応で生成するトリアルキルベンゼンは、反応初期には 1,2,4-置性体が多いが、相対塩基度の高い 1,3,5-置性体は強酸と σ -醗体と形成して安定化するため、1,2,4-置性体は 1,3,5-置性体へと置性化し、結果的には 1,3,5-置性体が選択的に生成すると報告されている。⁵⁵⁾ しかしながら Bolton^{52,56)} らは Ce-H-Y ゼオライト触媒におけるジエチルベンゼンあるいはキシレンの置性化反応の機構を提唱した際、中間体のトリアルキルベンゼンは 1,2,4-置性体が生じ、ゼオライトとアルキルベンゼン間の σ -醗体は形成されていない

と推論している。

表 7-8 ジメチルエチルベンゼン および メチルジエチルベンゼン 豊性体の
の平衡組成

温度 (°C)	315	400
ジメチルエチルベンゼン (%)		
1,2-ジメチル-3-エチルベンゼン	3.2	4.4
1,2-ジメチル-4-エチルベンゼン	20.9	24.9
1,3-ジメチル-2-エチルベンゼン	1.9	2.1
1,3-ジメチル-4-エチルベンゼン	16.4	16.9
1,3-ジメチル-5-エチルベンゼン	33.7	31.5
1,4-ジメチル-2-エチルベンゼン	23.9	20.2
メチルジエチルベンゼン (%)		
	*	
1-メチル-2,3-ジエチルベンゼン	0.8	—
1-メチル-2,4-ジエチルベンゼン	20.3	21.6
1-メチル-2,5-ジエチルベンゼン	21.2	23.3
1-メチル-2,6-ジエチルベンゼン	1.1	—
1-メチル-3,4-ジエチルベンゼン	9.8	11.4
1-メチル-3,5-ジエチルベンゼン	46.8	43.7

* メチルジエチルベンゼンの 315°C における平衡値は文献 (54) による。

最近 (Sicary^{54,57}) は 0-エチルトルエンの不均化 および トリメチルベンゼンの不均化 あるいは それらの豊性化反応を H-モルテナイト触媒を用いて行ない、生成物中には通常 1,3,5-豊性体が非常に少なく、1,2,4-豊性体がほとんどであることを見出した。彼は熱力学的平衡値とはずれた、このような現象は H-モルテナイトの有効細

孔径が、不均化反応の中間体である 1,1-ジフェニルメタンのうち、1,3,5-トリアルキルベンゼンを生成する中間体の占める広さよりも小さいためであると推論している。H-モルテナイトは第5章でも論いたようにその細孔は比較的狭く、アルキルベンゼン電性体について分子形状による選択性が現れる可能性は充分あると思われる。

7.3.3 エチルベンゼンとキシレンのトランスアルキル化反応

合成モルテナイト触媒による、トランスアルキル化生成物の分子形状による選択性に関してさらに詳しく検討するために、エチルトルエンとトルエンのトランスアルキル化反応と同様の結果が得られると期待され、また高純度の試薬が得られるキシレン各電性体とエチルベンゼンのトランスアルキル化反応を行った。m-キシレンとエチルベンゼンのトランスアルキル化反応の結果を表7-9に示す。

キシレンのエチル化で生成するジメチルエチルベンゼンの組成を見ると、HM触媒を用いた場合には、1,2,4-電性体が、一方HY触媒を用いた場合には、1,3,5-電性体が多く生成している。さらにHM触媒では接触時間が増すにつれて、1,2-ジメチル-4-エチルベンゼンの割合が減少し、1,3-ジメチル-5-エチルベンゼンの割合が増加している。HY触媒では全く逆に、1,2-ジメチル-4-エチルベンゼンの割合は接触時間と共に増加し、1,3-ジメチル-5-エチルベンゼンの割合は減少する。この現象はHM触媒では1,2-ジメチル-4-エチルベンゼンが主な初期生成物であるのに対し、HY触媒では1,3-

表 7-9 エチルベンゼンと m-キシレンのトランスアルキル化反応

反応条件*			生成物 (mol%)										異性体組成 (%)												
触媒	反応温度 (°C)	W/F (g·hr/mol)	B	T	EtB	X	EtT	tri-MeB	di-EtB	di-Me-EtB	キシレン		エチルトリエン				トリメチルベンゼン			ジエチルベンゼン		ジメチルエチルベンゼン			
											p-	m-	o-	p-	m-	o-	1,3,5-	1,2,4-	1,2,3-	m-	p, o-	1,3-diMe-5-EtB	1,4-diMe-2-EtB	1,3-diMe-4-EtB	1,2-diMe-4-EtB
H M	300	180	11.7	22.6	22.7	13.8	15.6	4.9	2.9	5.8	25.8	52.5	21.7	27.1	60.6	12.3	27.0	68.2	4.8	64.0	36.0	37.4	20.1	15.2	27.3
H M	300	60	9.5	17.1	25.8	23.6	12.3	3.5	4.7	3.5	24.1	54.6	21.3	27.3	58.0	14.7	23.0	77.0	0	64.6	35.4	26.7	17.9	19.7	35.7
H M	300	20	6.6	7.4	34.6	37.6	5.5	1.8	4.5	2.0	18.6	66.7	14.7	28.6	58.9	12.5	0	100	0	63.5	36.5	13.0	20.5	23.2	43.3
H M	200	180	6.3	3.4	37.2	43.5	2.3	1.1	4.4	1.8	15.4	72.7	11.9	27.4	61.0	11.6	19.2	80.8	0	65.9	34.1	23.1	16.5	14.8	45.6
H Y	300	180	12.0	20.7	24.2	21.2	10.7	5.2	2.9	3.1	21.7	58.1	20.2	26.0	58.6	15.4	29.4	66.3	4.3	64.4	35.6	40.7	14.4	16.5	28.4
H Y	300	60	6.3	8.3	36.5	35.1	4.5	3.3	3.5	2.5	10.2	79.8	10.0	26.0	58.0	16.0	30.5	68.0	1.5	63.6	36.4	44.7	14.0	18.3	23.0
H Y	300	20	3.4	2.3	43.4	45.5	1.1	1.1	2.0	1.2	5.6	90.1	4.3	23.6	56.0	20.4	30.2	69.8	0	63.9	36.1	50.5	13.3	18.8	17.4
H Y	200	180	3.0	0.4	44.8	48.6	0.2	0.2	1.8	1.0	0	100	0	-	-	-	-	-	-	62.7	37.3	79.4	0	20.6	0

* 反応条件; エチルベンゼン/m-キシレン: 1

ジメチル-5-エチルベンゼンが主な初期生成物であることを示している。ところが m-キシレンのトランスアルキル化反応では 1,3-ジメチル-5-エチルベンゼンは生成可能であるが、1,2-ジメチル-4-エチルベンゼンが直接生成することは不可能である。そこで HM 触媒では m-キシレンはまず o-キシレンへ異性化し、しかる後にエチルベンゼンと反応していると考えられる。このように HM 触媒ではキシレン各異性体間にトランスアルキル化の反応性の大きな差が存在すると予想された。そこでキシレン各異性体とエチルベンゼンのトランスアルキル化反応を HM, HY 両触媒によって行なった。その結果を表 7-10 に示す。

表 7-10 キシレン各異性体とエチルベンゼンのトランスアルキル化反応

触媒	キシレン異性体	生成物 (mol%)							
		B	T	EtB	X	EtT	tri-MeB	di-EtB	di-Me-EtB
HM	o-X	10.4	5.7	30.0	37.8	3.9	2.8	4.0	5.4
HM	p-X	2.3	3.0	44.3	45.3	2.5	0.3	2.0	0.3
HM	m-X	6.3	3.4	37.2	43.5	2.3	1.1	4.4	1.8
HY	o-X	1.4	0.3	47.6	48.0	0.1	0.2	1.6	0.8
HY	p-X	1.2	0.2	47.4	48.9	0.2	0.5	1.1	0.5
HY	m-X	3.0	0.4	44.8	48.6	0.2	0.2	1.8	1.0

反応条件; 温度: 200°C, W/F: 180 g·hr/mol, キシレン/エチルベンゼン: 1
キシレンとエチルベンゼンのトランスアルキル化の一次生成物である、エチルトルエンとジメチルエチルベンゼンの生成物中に占める割合をもってキシレン各異性体のトランスアルキル化の反応性の指標にする。HY 触

媒ではキシレン各異性体の反応性にはそれほど大きな相違は認められない。しかしながらHM触媒ではキシレン各異性体間の反応性の相違がかなり明らかで、 $o > m > p$ の順序であることがわかる。

ここで m -キシレンとエチルベンゼンのトランスアルキル化反応における、HM触媒とHY触媒での主な初期生成物の相違は次のように説明される。HM触媒では m -キシレンが異性化して生成した o -キシレンがエチルベンゼンとその大きな反応性のために優先的に反応するため、1,2-ジメチル-4-エチルベンゼンが主に生成する。

一方HY触媒では比較的異性化も少なく、また m -キシレンと他のキシレン異性体とでは反応性に差がなかったため、1,3-ジメチル-5-エチルベンゼンが主な生成物となる。

HM触媒における o -キシレンと m -キシレンのエチルベンゼンに対する反応性の差は、生成するジメチルエチルベンゼンの分子形状とモルテナイト細孔構造との関係にあると思われる。すなわちモルテナイトの細孔はイオン半径が $1\text{\AA}$ 程度のカチオンとイオン交換するだけで芳香族分子の細孔内への拡散が妨げられる程度の有効径しか有していない。この事実から推定するとHモルテナイトでも、その有効径はかなり小さく、アルキルベンゼンの分子径に匹敵するものと考えられる。ここでトリアルキルベンゼンの場合、最も分子径の大きな1,3,5-異性体はその生成および反応性に関して最も不利となる。これは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

において、1,3,5-トリメチルベンゼンが最も反応性が低い結果にもあらわれている(第6章参照)。また *m*-キシレンとエチルベンゼンのトランスアルキル化反応でも、初期生成物としては、1,3-ジメチル-5-エチルベンゼンよりも分子径の小さい 1,3-ジメチル-4-エチルベンゼンの方が多く生成していることから明らかである。ゆえに HM 触媒でのエチルベンゼンのトランスアルキル化における *o*-キシレンと *m*-キシレンの反応性の相違は、主に生成するジメチルエチルベンゼンの分子形状とモルテナイトの細孔構造との幾何学的因子によるものであると結論した。

7.4 結 論

トルエンと *m*-エチルトルエンのトランスアルキル化反応を HM および HY ゼオライト触媒を用いて行った。*m*-エチルトルエンはエチル基を持つために側鎖移動の反応性が大きく、トルエンとのトランスアルキル化反応よりも自身での不均化反応が起りやすい。

HY 触媒は HM 触媒に比較してトランスアルキル化反応の活性は小さい。またこの二種類の触媒では、生成するトリアルキルベンゼンの置性体組成に特徴的な相違が生ずる。すなわち HY 触媒では熱力学的に安定な 1,3,5-置性体が、一方 HM 触媒では 1,2,4-置性体が主生成物となる。この傾向はキシレン各置性体とエチルベンゼンのトランスアルキル化反応で生成するジメチルエチルベンゼンの置性体組成にも見られる。HY 触媒では *m*-キシ

レンと *o*-キシレンのトランスアルキル化反応の反応性にはほとんど
 差が見られないのに、HM 触媒では *o*-キシレンが *m*-キシレンよりも
 大きなトランスアルキル化の反応性を有する。このため *m*-キシレンと
 エチルベンゼンのトランスアルキル化反応の場合、HY 触媒では熱
 力学的に安定な 1,3-ジメチル-5-エチルベンゼンが主な初期生成物
 となる。一方 HM 触媒では *m*-キシレンが電位化して生成する
o-キシレンの反応性が大きいためにエチルベンゼンと優先的に
 反応して 1,2-ジメチル-4-エチルベンゼンを主な初期生成物とし
 ていると推定した。この *o*-キシレンと *m*-キシレンのトランスアルキル化
 の反応性における相違は生成するトリアルキルベンゼンと HM
 触媒の細孔構造との幾何学的な要因によるものである。

第 8 章 総括

触媒化学の究極の目的は、化学反応において選択性と反応速度をコントロールすることである。特に目的生成物を 100% の選択率で合成するとは、資源の有効利用および自然破壊の速度を遅くするためにもぜひ達成されなければならない課題である。そのためには反応の機構を正しく解明し、その反応に最もふさわしい触媒を見出すことである。

本研究では、今まで単にその強い固体酸性性のみ注目して、従来の代表的な固体酸触媒であるシリカ・アルミナと置きかえたにすぎない研究が多かった合成ゼオライト触媒を用いて、ゼオライトの物理化学的な特徴を充分に利用して、高い選択性を有する反応を行なうことができた。またこのおりにして、併発反応や逆次反応などの副反応を可能なかぎり抑制すること、主反応におよぼす触媒作用を鮮明にし、その本質の解明に大まか資することができる。著者は合成ゼオライトである合成モルテナイト、X および Y フォーサイトとそれぞれ各種のカチオンで交換し、トルエンのアルコールおよびアルデヒドにおアルキル化反応、トルエンの不斉化反応、それにトルエンと C₉ 芳香族炭化水素のトランスアルキル化反応の触媒に用い、各反応におよぼす、固体酸性および塩基性、交換カチオン

の効果, それにゼオライト結晶構造における細孔の幾何学的因子の反応に対する影響につき, それぞれ知見を得た。

第2章および第3章では, ゼオライト触媒の特徴である, 多価カチオンあるいは H^+ でイオン交換することによって発現する強い固体酸性性を利用して, トルエンのアルコールによる核アルキル化反応を行なった。通常の固体酸触媒ではアルキル化と同時に生成ジアルキルベンゼンの置換化が逐次的に進行する。

ところがゼオライト触媒を用いると, その細孔がアルキルベンゼンの分子径に近いので, アルキル基の移動に対して幾何学的な障害を生ずる。このゼオライト細孔と反応分子との立体的な効果は, C_3 および C_4 のアルキル基と有する。アルキルトルエンにおける置換化が側鎖アルキル基のカルボニウムイオンとしての安定性よりも, 分子形状の大きさに, より大きな影響を受けることから明らかにした。このように生成ジアルキルベンゼンの逐次的な置換化反応を抑制しつつ, アルキル化反応を促進することが可能となり, 工業的に利用価値の高いオルトおよびパラ-ジアルキルベンゼンを熱力学的平衡値以上に生成することができた。またアルキル化活性, 特にトルエンのパラ位へのアルキル化には触媒の Brønsted 酸点の寄与が大きいことを見出した。

第4章ではゼオライト触媒のもう一つの特徴である, イオ

ン交換により金属イオンを固体表面上に安定に分散させることができれば、性質を利用して、トルエンの側鎖メチル基へのアルキル化反応を行なった。この反応は Li を除くアルカリ金属イオン交換セオライト触媒により進行し、メタノールおよびホルムアルデヒドによりトルエンはアルキル化されて、スチレンおよびエチルベンゼンを生成する。この反応におけるアルカリ金属セオライトの触媒作用を以下の様に推定した。すなわち電気陰性度の小さなアルカリ金属は、そのイオンがセオライト格子中の四配位 Al と結合した際、電子を Al のオに偏在化させるため、四配位 Al は塩基点となる。トルエンの側鎖メチル基はこの塩基点により、プロトンを引き抜かれてカルボアニオンを生じ、近くに存在するアルカリ金属カチオンにより安定化され、アルデヒドなどのアルキル化剤と反応する。この際 Li を除いて水との親和力の小さなアルカリ金属カチオンは水和水を容易に離脱するため、この反応に対する水の影響は少ないと思われる。

多価カチオンおよび H^+ 交換モルテナイトは、その構造上強い固体酸性を有することが期待された。しかし多価カチオン交換モルテナイトはトルエンのアルキル化反応に非常に低い触媒活性しか示さない。これはヒリジンを除くアンモニアの吸着による赤外吸収スペクトルの測定より確かめられたように、酸性が弱いためではなく、交換カチオンがモルテナイトの蜂の巣状の細孔内部

に突き出して、芳香族の細孔への進入を妨害しているためである。このようにアルキル芳香族の分子径に匹敵する有効細孔径をもつ H モルテナイトを用いて、第 5 章ではトルエンの不均化反応を、第 6 章では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を、そして第 7 章ではトルエンとエチルトルエンのトランスアルキル化反応をそれぞれ行なった。合成モルテナイト触媒では細孔と反応物質あるいは生成物値との幾何学的因子による影響がはっきりとあらわれる。すなわちトルエンの不均化反応において、高反応温度域では細孔内拡散が反応速度に大きな影響を与える。また H-モルテナイト触媒では、トリアルキルベンゼンのうち最も分子径の大きい 1,3,5-置換体は、反応原料の場合には触媒孔路内への進入が、また生成物の場合には孔路内での生成が、それぞれ抑制されること、が H₂ を触媒として用いた場合の結果と照合することにより明白になった。

このようにして合成ゼオライトの触媒としての性質を充分に利用することにより、選択的なアルキル化反応を行ない、ゼオライトの触媒作用の一部を明らかにすると共に、トルエンおよび C₉ 芳香族炭化水素を、工業的に有用価値の高い、キシレン、スチレンおよびエチルベンゼンへと効率よく転化することができた。

参 考 文 献

- 1) Weisz,P.B., Frilette,V.J., J. Phys. Chem., 64, 382, (1960)
- 2) Weisz,P.B., Frilette,V.J., Maatman,R.W., Mower,E.B.,
J. Catalysis, 1, 307, (1962)
- 3) Bryant,D.E., Kranich,W.L., J. Catalysis, 8, 8, (1967)
- 4) 原 伸宜, 八嶋建明, 化学工業, 21, 102, (1968)
- 5) Venuto,P.B., Landis,P.S., "Advance in Catalysis" vol. 18,
p. 259, Academic Press, New York, (1968)
- 6) Lanewala,M.A., Pickert,P.E., Bolton,A.P., J. Catalysis, 9,
95, (1967)
- 7) Mays,R.L., Pickert,P.E., et al., Oil Gas J., 63, May 17, 91,
(1965)
- 8) Stock,L.M., Brown,H.C., J. Amer. Chem. Soc., 81, 3323, (1959)
- 9) 多羅間, 吉田, 片山, 尾藤, 石油誌, 11, 771, (1968)
- 10) Venuto,P.B., Hamilton,L.A., J. Catalysis, 5, 81, 484, (1966)
- 11) Minachev,Kh.M., Isakov,Ya.I., Int. Chem. Eng., 7, 18, 91,
(1967)
- 12) Pickert,P.E., Rabo,J.A., Dempsey,E., Schomaker,V., "Proceedings
of the third international congress on catalysis" I, 714,
(1964) Amsterdam
- 13) 多羅間, 吉田, 片山, 尾藤, 石油誌, 11, 775, (1968)
- 14) Liengme,B.V., Hall,W.K., Trans Farady Soc., 62, 3229, (1966)
- 15) Ward,J.W., J. Catalysis, 9, 225, 396, (1967)
- 16) Ward,J.W., J. Catalysis, 16, 386, (1970)
- 17) Parry,E.P., J. Catalysis, 2, 371, (1963); Basila,M.R.,
Kantner,T.R., Rhee,K.H., J. Phys. Chem., 68, 319, (1964)
- 18) Benesi,H.A., J. Catalysis, 8, 368, (1967)
- 19) Hattori,H., Shiba,T., J. Catalysis, 12, 111, (1968)

- 20) Hirschler, A.E., J. Catalysis, 2, 428, (1963)
- 21) Ward, J.W., J. Catalysis, 10, 34, (1968), *ibid* 11, 238, 251, (1968)
- 22) 松本泰重, 森田義郎, 工化誌, 70, 1674, (1967)
- 23) Panchenkov, G.M., Kolesnikov, I.M., et al., Tr. Mosk. Inst. Neftekhim. Gazov. Prom., 69, 75, (1967); Russian J. Phys. Chem., 41, 587, (1967)
- 24) Brown, H.C., Jungk, H., J. Amer. Chem. Soc., 78, 2182, (1955)
- 25) Brown, H.C., Jungk, H., J. Amer. Chem. Soc., 78, 5579, (1955)
- 26) Venuto, P.B., Hamilton, L.A., Landis, P.S., Wise, J.J., J. Catalysis, 5, 81, (1966)
- 27) 八嶋建明, 井上武久, 山内春夫, 原伸宜, 工化誌, 70, 692, (1967)
- 28) 八嶋建明, 山内春夫, 原伸宜, 工化誌, 71, 1647, (1968)
- 29) 八嶋建明, 田辺康之, 原伸宜, 工化誌, 73, 2408, (1970)
- 30) Sidorenko, Yu.N., Galich, P.N., Dokl. Akad. Nauk SSSR., 173, 132, (1967)
- 31) 井本稔, 垣内弘, 黄慶雲, "ホルムアルデヒド" p. 412, 朝倉書店 (1966)
- 32) Staudinger, H., Singner, R., Schweitzer, O., Ber., 64, 398, (1931); Walker, J.F., "Formaldehyde" p. 129, Reinhold Pub. Co., (1953)
- 33) Lombard, E.A., Sill, G.A., Hall, W.K., 2nd International Conference on Molecular Sieve Zeolite, Worcester, September 1970, Preprint p. 258, American Chemical Society
- 34) Watanabe, Y., Habgood, H.W., J. Phys. Chem., 72, 3066, (1968)
- 35) Ward, J.W., J. Catalysis, 10, 34, (1968), *ibid* 14, 365, (1969)
- 36) Lefrancois, M., Malbois, G., J. Catalysis, 20, 350, (1971)
- 37) Lombardo, E.A., Sill, G.A., Hall, W.K., J. Catalysis, 22, 54, (1971)

- 38) Monk, C.B., "Electrolytic Dissociation" p. 271, Academic Press, New York, (1961); 玉虫伶太, "電気化学" p. 49, 東京化学同人, (1970)
- 39) Pines, H., Arrigo, J.T., J. Amer. Chem. Soc., 79, 4958, (1957)
- 40) Pines, H., Shaap, L.A., "Advance in Catalysis" vol. 12, p. 126, Academic Press, New York, (1960)
- 41) Pines, H., Vesely, J.A., Ipatieff, V.N., J. Amer. Chem. Soc., 77, 554, (1955)
- 42) 泉有亮, 斯波忠夫, 工化誌, 66, 1817, (1963), *ibid*, 67, 564, (1964)
- 43) 下林, 細井, 広浜, 服部, 寺西, 多羅間, 石油誌, 7, 25, (1964)
- 44) 森田義郎, 松本泰重, 工化誌, 70, 1363, (1967); 松本泰重, 森田義郎, 石油誌, 10, 572, (1967)
- 45) Isakov, Ya.I., Minachev, Kh.M., Neftekhimiya 7, 561, (1967); Chem. Abstr., 68, 29340, (1968)
- 46) Benesi, H.A., J. Catalysis, 8, 368, (1967)
- 47) Barrer, R.M., J. Chim. Phys., 47, 82, (1950)
- 48) Frilette, V.J., Rubin, M.K., J. Catalysis, 4, 310, (1965)
- 49) Norton Technical Data Sheet, Jan. 28, (1966)
- 50) Eischens, R.P., Pliskin, W.A., "Advance in Catalysis" vol. 10, p. 28, Academic Press, New York, (1958)
- 51) U.S. 3437710; Chem. Abstr. 71, 21842, (1969)
- 52) Lanewala, M.A., Bolton, A.P., J. Org. Chem., 34, 3107, (1969)
- 53) Csicsery, S.M., J. Chem. Eng. Data, 12, 118, (1967)
- 54) Csicsery, S.M., J. Catalysis, 19, 394, (1970)
- 55) McClaudy, D.A., Lien, A.P., J. Amer. Chem. Soc., 77, 1803, (1955); Brown, H.C., Smoot, C.R., J. Amer. Chem. Soc., 78, 2176, (1956); Hoff, M.C., J. Amer. Chem. Soc., 80, 6046, (1958)

- 56) Bolton,A.P., Lanewala,M.A., Pickert,P.E., J. Org. Chem., 33,
1513, (1968)
- 57) Csicsery,S.M., J. Catalysis, 23, 124, (1971)

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始御熱心な御指導を
いただきました東京工業大学 原 伸宜 教授に心からの
謝意を表します。

また本研究にあきまじく、実験に、討論に共に参加して
いただきました原研究室 山崎 董 氏, Habib Ahmad 氏,
佐藤 啓一 氏, Huri Moslehi 氏, 早坂 就基 氏, 前島 次男 氏,
横井 紀昭 氏, 松岡 吉憲 氏に厚く感謝いたします。

最後に、多くの点で研究に御協力、御示唆をいただきました
原研究室のオ々に感謝と御礼申し上げます。