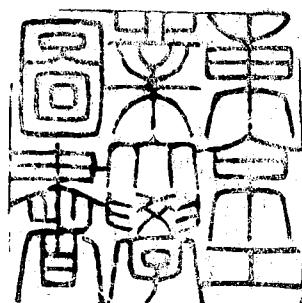


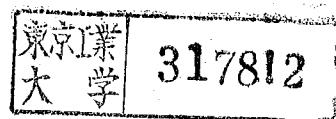
論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |   |
|-------------------|---|
| 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,<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:乙第435号,<br>授与年月日:1972年6月21日,<br>学位の種別:論文博士,<br>審査員:  |
| Citation(English) | Degree:Doctor of Engineering,<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:乙第435号,<br>Conferred date:1972/6/21,<br>Degree Type:Thesis doctor,<br>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 Y ゼオライトの触媒活性 ..                              | 21 |
| 2. 3. 3 合成モルデナイトの触媒活性 .....                                   | 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 <sub>2</sub> ~C <sub>4</sub> 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  |
| <b>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</b> | 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 酸性生物質および塩基性生物質の添加効果                    | 117 |
| 4.4 結論                                       | 120 |
| <b>第5章 トルエンの不均化反応</b>                        | 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デナイトの触媒活性                    | 134 |
| 5.3.3 速度論的考察                                 | 147 |
| 5.4 結論                                       | 151 |

|                                   |       |     |
|-----------------------------------|-------|-----|
| 第 6 章 テ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 テルエンとエチルテ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

謝辞 ..... 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・アルミナにとてかわるものとして、広く使用され始めた合成ゼオライト触媒を用ひ、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によって、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ニウムケイ酸塩の総称である。語源はギリシャ語の“沸くする石”といふ意味で、“沸石”と訳されてゐるが、“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 $\text{SiO}_4$ 四面体と $\text{AlO}_4$ 四面体とが三次元的網目構造を形成するよろしく結合した結晶で、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成している。この空洞中には結晶水と、 $\text{AlO}_4$ 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年にはアメリカの 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択性を持つ吸着剤として広く使用されています。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, Frilette<sup>1)</sup>によって合成ゼオライトの触媒作用が発見されて以来、急速に発展し、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ます。工業触媒としても、さかんに実用化されつつある。しかしまだ数十種類ある天然および合成ゼオライトの中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；た、大部分のゼオライトは空洞の入口が狭すぎて、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 $\text{\AA}$ の入口径を持つフォーシャサイト(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 $\text{\AA}$ の入口径を持つ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ふ、大きな利点を持っており、この点でも触媒研究上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ると次の3点になる。

- 1) 結晶性構造のため均一の大さきの細孔径を持ち、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<sup>+</sup>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<sup>1, 2, 3)</sup>, n-パラフィンの分解反応<sup>2)</sup>, オレフィンの水素化反応<sup>2)</sup>などに見られる。しかし現在利用され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きがおかれているため、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<sup>4, 5)</sup>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<sup>6)</sup>あるいは水素化触媒<sup>7)</sup>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、特徴<sup>3)</sup>をそのまま利用したものとは言えない。このよ、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發揮させたものは少ない。

一方急速に飛躍し、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に副生する分解油、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充分に發揮させてトルエンのアルキル化反応を行い、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。

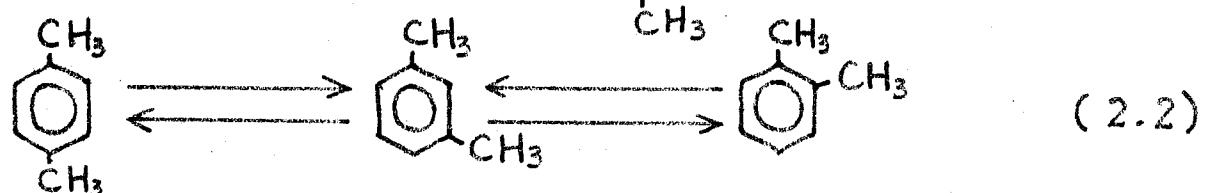
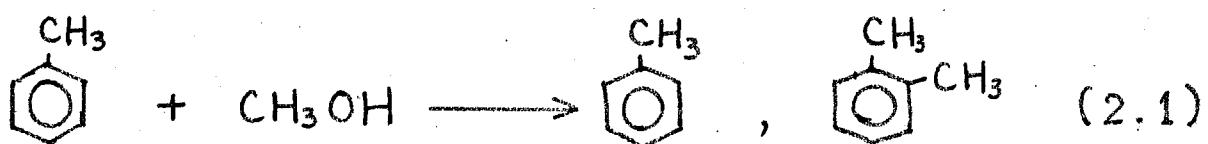
## 第 2 章 メタ)ールによるトルエンの 核アルキル化反応

### 2.1 緒言

トルエンのアルキル化反応は、フリーテル・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によく引き起される。またトルエンのメタ)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、鉛酸、シリ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、  
トキシレンが生成することは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<sup>(1)</sup>によくきめられる。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)のように異性化して、不均一系触媒反応ではその異性体組成は 1:1<sup>(2)</sup> 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高くあがえた場合には、  
o-キシレンの割合が多くなるが、これは p-キシレンか o-キシレンに  
比較して、異性化が起きやすいためであると考えられている。<sup>9)</sup>

多価カチオンまたは  $\text{H}^+$  が大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きたために、二次的なメチル基の移動、すなわち生成キシレンの異性化が抑制されたことが予想される。ゼオライトの固体酸性を利用して芳香族炭化水素の芳香環へのアルキル化反応は、Venuto<sup>10)</sup> および Minacher<sup>11)</sup> 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、ジアルキル化合物の異性体分布に関する限りは、オルト・パラ配向性のため、オルトおよびパラ異性体の生成が比較的多く事実上認められ、それ以上の考察は行っていない。

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、有意差が認められるオルト位かよびパラ位に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。特にメターペ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ーペルのため、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かよびパラ位の反応性について検討することができる。

またキシレン異性体のうち工業的需要の比較的小ない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-キシレンか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る。トルエンのメターペルによるとアルキル化によくキシレンを合成することは工業的にも意義である。

## 2.2 実験

### 2.2.1 原料

トルエンおよびメターペルは純度が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 <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| LINDE SK-40               | 47.2             | 17.2                           | 8.8               | 26.8             | -                              |
| LINDE 13X                 | 33.8             | 20.6                           | 12.5              | 33.1             | -                              |
| NA ZEOLON<br>(Norton Co.) | 68.8             | 11.7                           | 7.1               | 12.4             | -                              |
| NA MORDENITE<br>(日本化学工業)  | 68.9             | 10.5                           | 5.5               | 14.7             | 0.4                            |

\* NH<sub>4</sub>Cl 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 社製合成フォージャサイト SK-40 (シリカ/アルミナ比 2.7) を三角フラスコに秤取し、1N 酢酸アンモニウム水溶液を加えて、75°C の恒温浴槽に浸し、時々ふりまぜる。2時間後に上澄液を傾け、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。沪過、水洗したアンモニウムイオン交換フォージャサイトは 100°C で乾燥し、圧縮成型して 8~14 メッシュにそろえ、500°C 3時間焼成する。これ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ひ、金属イオン交換ゼオライトを調製し、圧縮成型して8~14メッシュとし、300°Cで3時間焼成した。

c) HZ: Norton社製合成モルデナイト(シリカ/アルミナ比5.9)のうちH<sup>+</sup>でイオン交換した市販品を圧縮成型して8~14メッシュとし、300°C、3時間焼成した。

d) 金属Z: Norton社製Na合成モルデナイトを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メ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ゼオライトのイオン交換率は、交換液中に溶出したNaイオンの全量を炎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塊状生成物についてのみ行なった。分析方法はガスクロマトグラフを用ひ、分離カラムにベントン347部、ジノールフタレート(DNP)5部をセライト545(60~80メッシュ)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0.6kg/cm<sup>2</sup>)、分析温度:90°Cの条件で操作した。この分析条件によると、C<sub>9</sub>までの芳香族炭化水素のうち1メタノキシレン

が互いに分離できず、他は全分析が可能である。

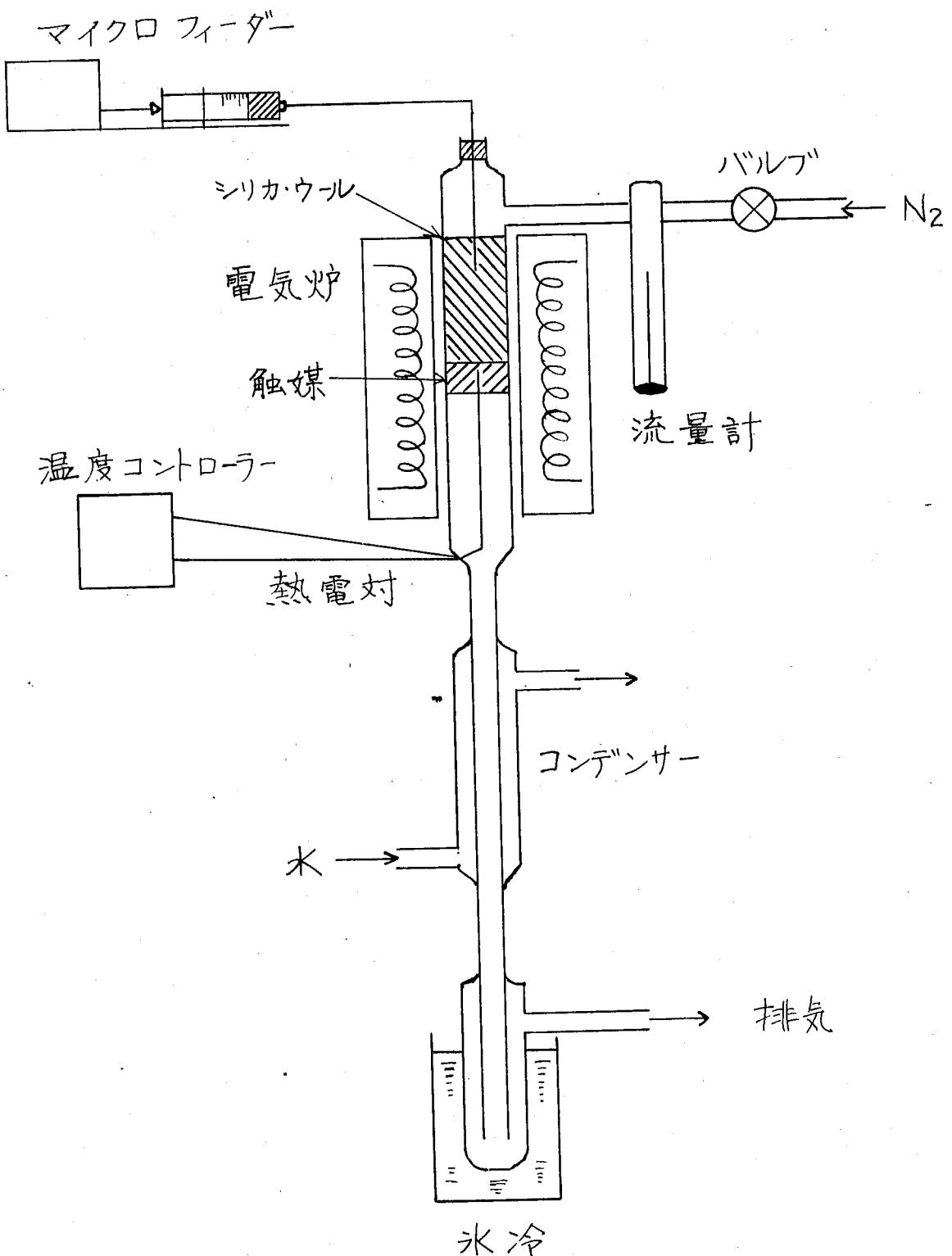
#### 2.2.4 実験装置および方法

実験は図 2-1 に示すよな通常の常圧固定床流通式反応装置を行なった。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く測定し、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  $500^{\circ}\text{C}$ 、他のゼオライトでは  $300^{\circ}\text{C}$  でそれぞれ 1 時間 室素気流中で反応前にさちに焼成する。反応原料であるトル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。さうに室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  $110^{\circ}\text{C}$  で乾燥し、乳鉢で粉体として、 $20\text{ mg}$  を秤取る。この試料を直徑  $20\text{ mm}$  の錠剤成型器に均一に展開し、 $400\text{ kg/cm}^2$  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  $500^{\circ}\text{C}$  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  $100^{\circ}\text{C}$   
 で 30 分間 さらし、その後  $200^{\circ}\text{C}$  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なった後、室温で  
 30 分間 塩化水素蒸気に さらした後、 $100^{\circ}\text{C}$  で 30 分間 脱気した。  
 これら、処理を行なった試料薄片を 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 测定  
 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 变化する。 ところが 室素を キャリアーガス および  
 稀釈剤として 用ひたところによると、触媒活性の 経時変化を ゆるやか  
 に すら こなすことができる。 すなわち 図 2-2 に 例示したよ、 経時変  
 化ヒストグラム毎の 試料採取 1-8 分析で、キシレン收率の  
 経時的の 極大値を 明らかにすることができる。 この 室素の量は  
 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 室素を 反応  
 系に 加えて 以後の 実験を行なった。

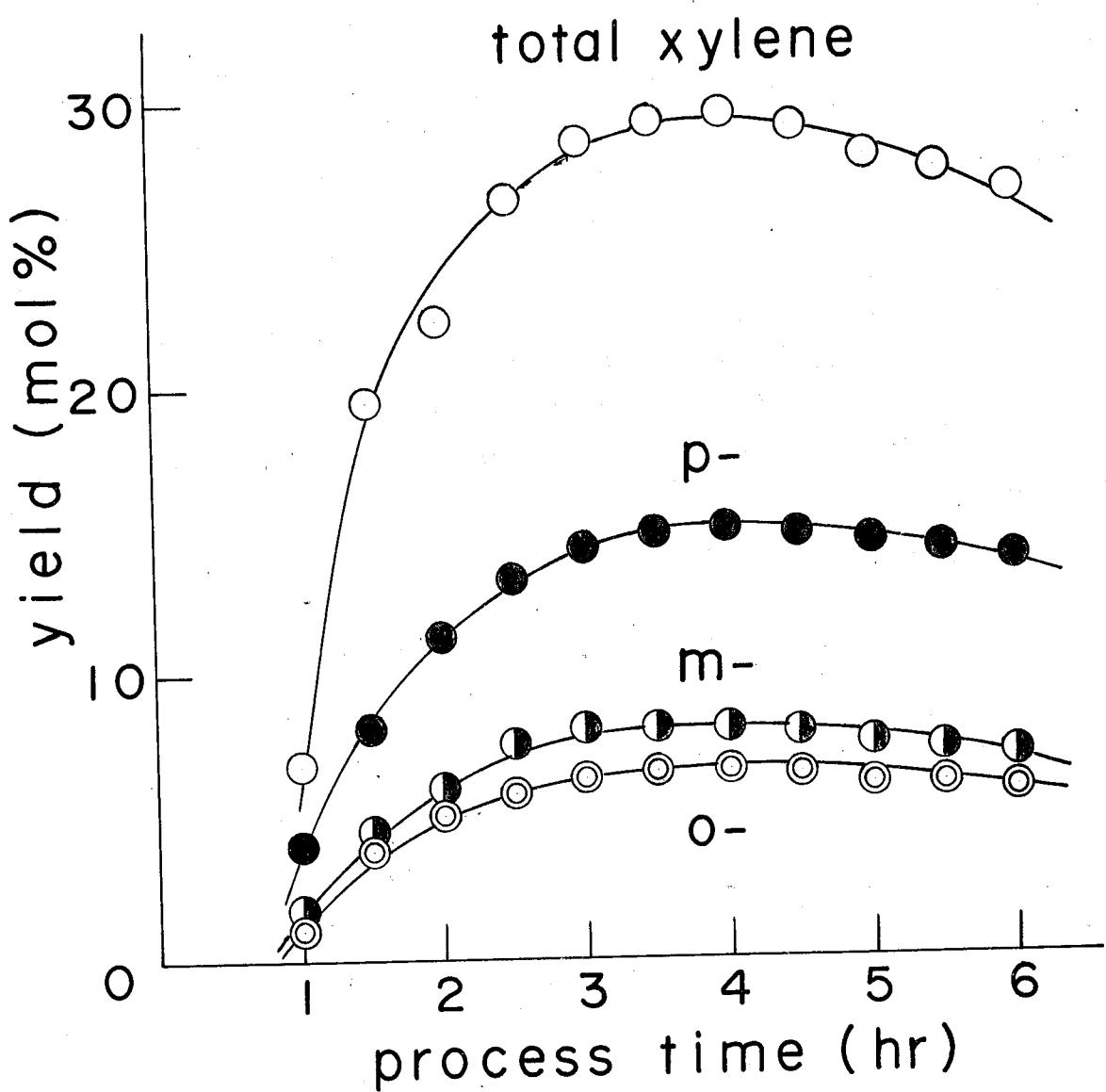


Fig. 2-2 Activity Change with Process Time

reaction conditions

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

toluene/methanol: 2.

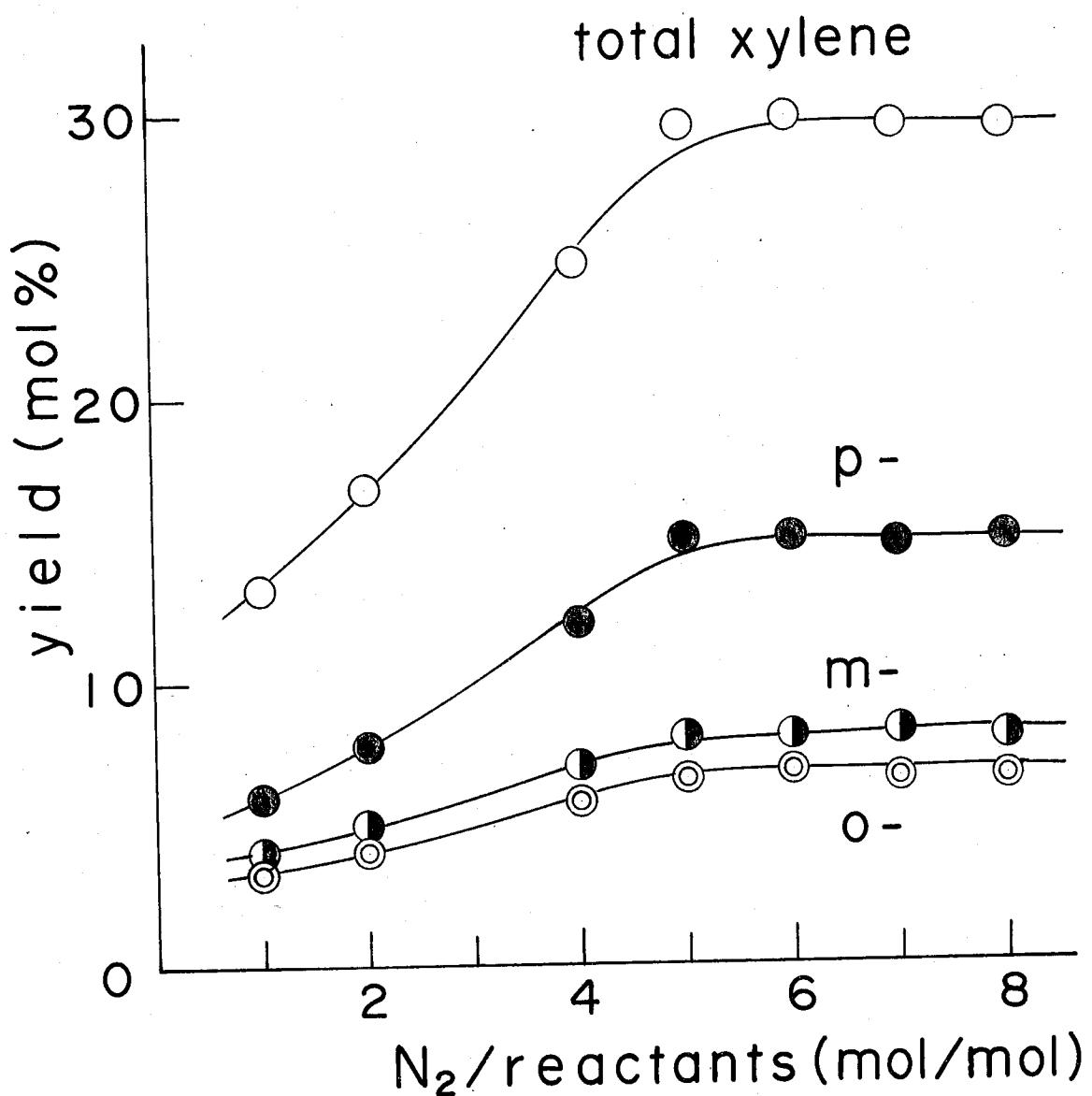


Fig. 2-3. Effect of Carrier Gas ( $N_2$ )

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。そこで本研究ではキシレン収率を次のように定義する。

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

なお全ての実験において、供給したメタノ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  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ 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の通りである。しかし予備実験の結果、ゼオライトを触媒に用いた、メタノール-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HY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°C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つれて、キシレン全体の収率は増加する。そこで各キシレン異性体の収率を個別に見ると次の通りである。  
p-キシレン収率は225°Cまで急激に増加するが250°Cで極

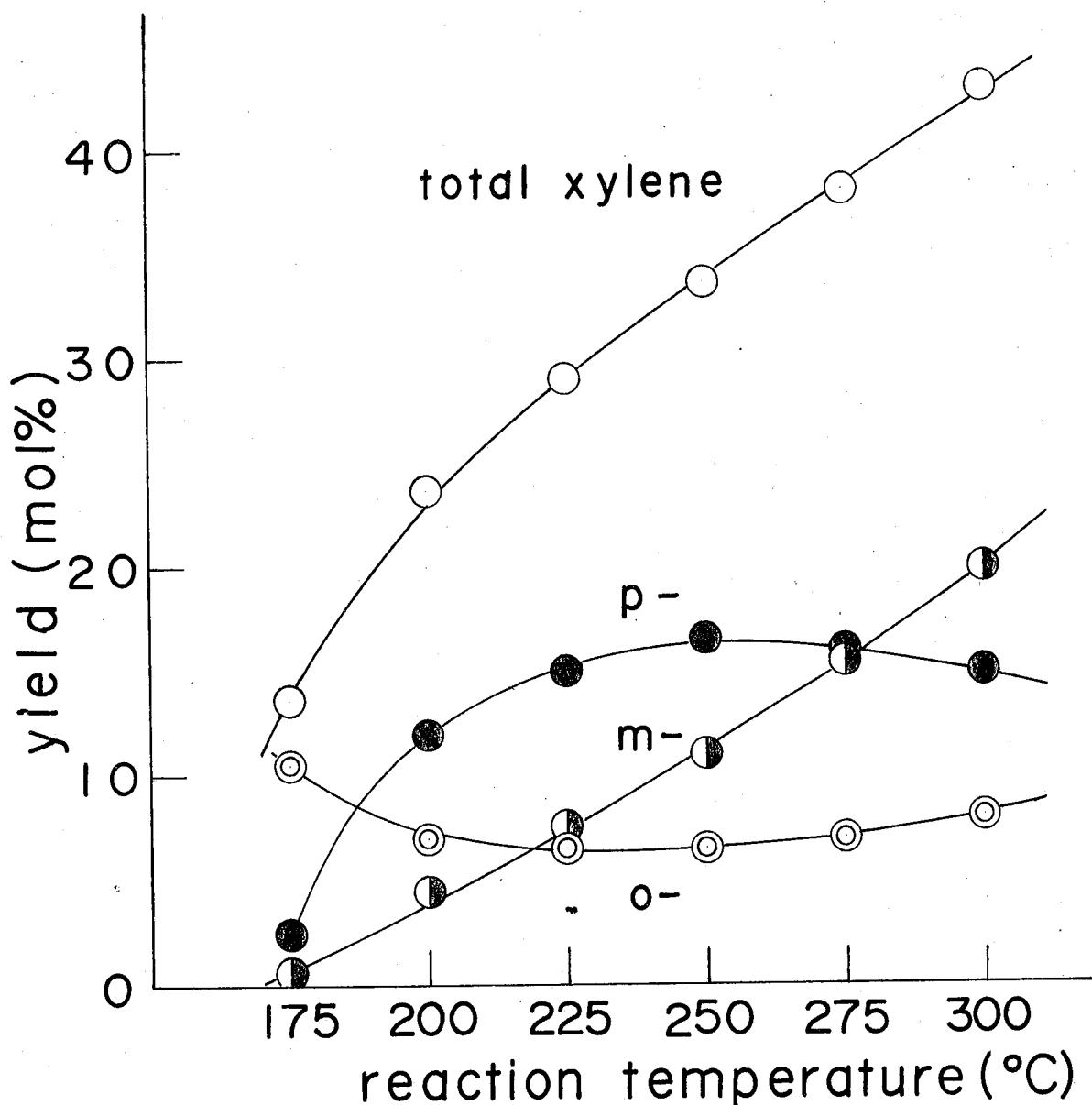


Fig. 2-4 Effect of Reaction Temperature

reaction conditions

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

大値をとる。さらに高温になると逆に減少してしまう。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、高温におい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速に増加し、275°C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、オレト・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見なせる。

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。 $\chi = \frac{m}{m+p}$  m-キシレン収率が異性体中で最高の割合を占める 225°Cを HT触媒における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

接触時間はあらかじめとして、次の式に定義したW/Fを用いた。

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

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

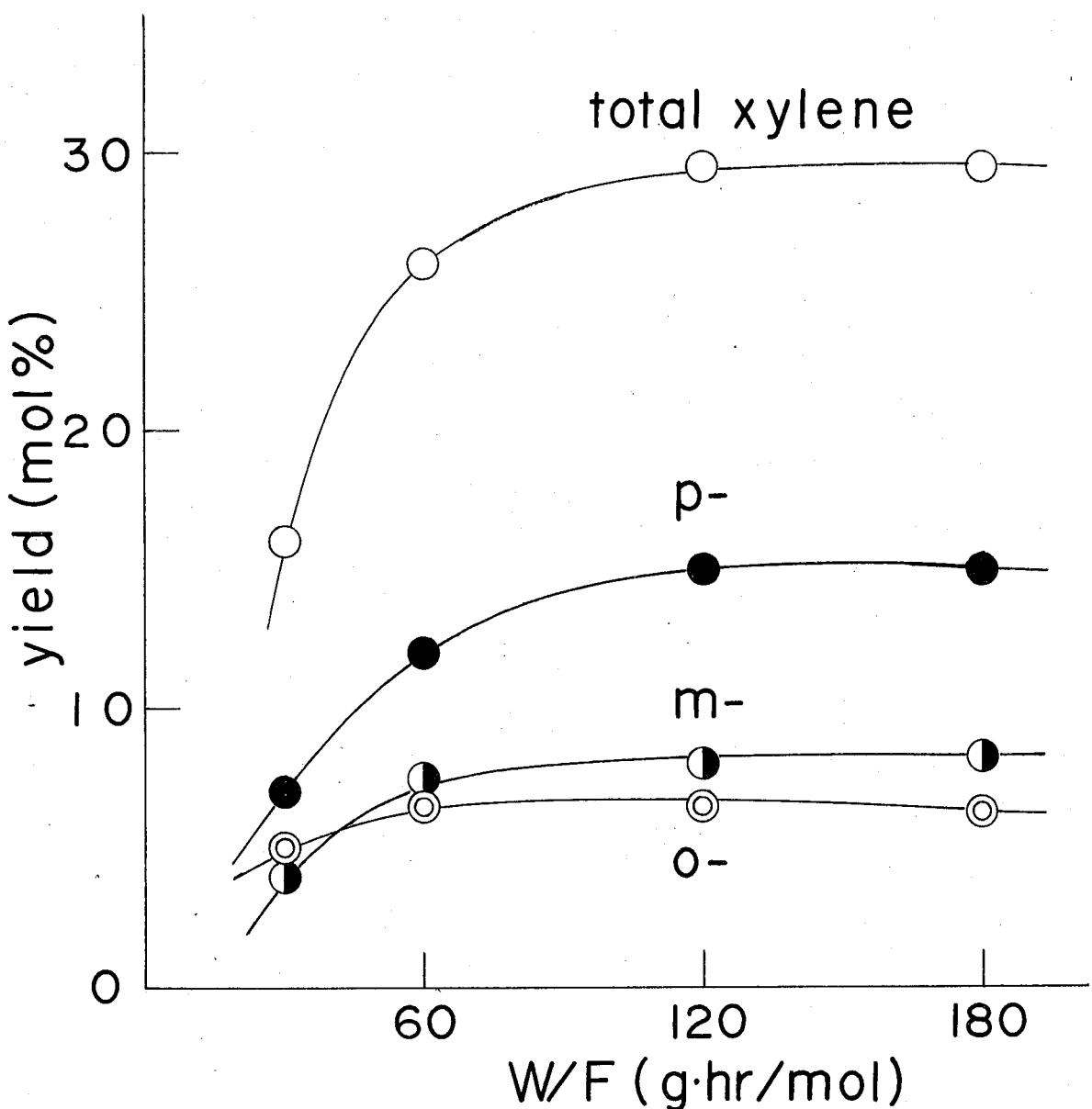


Fig. 2-5 Effect of Contact Time

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、触媒の活性低下とともにキシレン収率の低下がゆるやかに生じている。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、それ以上上の触媒は同時に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  $225^{\circ}\text{C}$ ,  $W/F = 120$  ( $\text{g} \cdot \text{hr/mol}$ ) の条件下でトルエンとメタールのモル比を  $1/2$  から  $4/1$  まで変化させた結果を図 2-6 に示す。キシレン全体のメタールを基準とした収率は、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。これに  $o$ -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で、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ルキル化反応において、 $p$ -キシレン生成のための最適条件は、反応温度  $225^{\circ}\text{C}$ ,  $W/F = 120$   $\text{g} \cdot \text{hr/mol}$ , トルエン対メタール

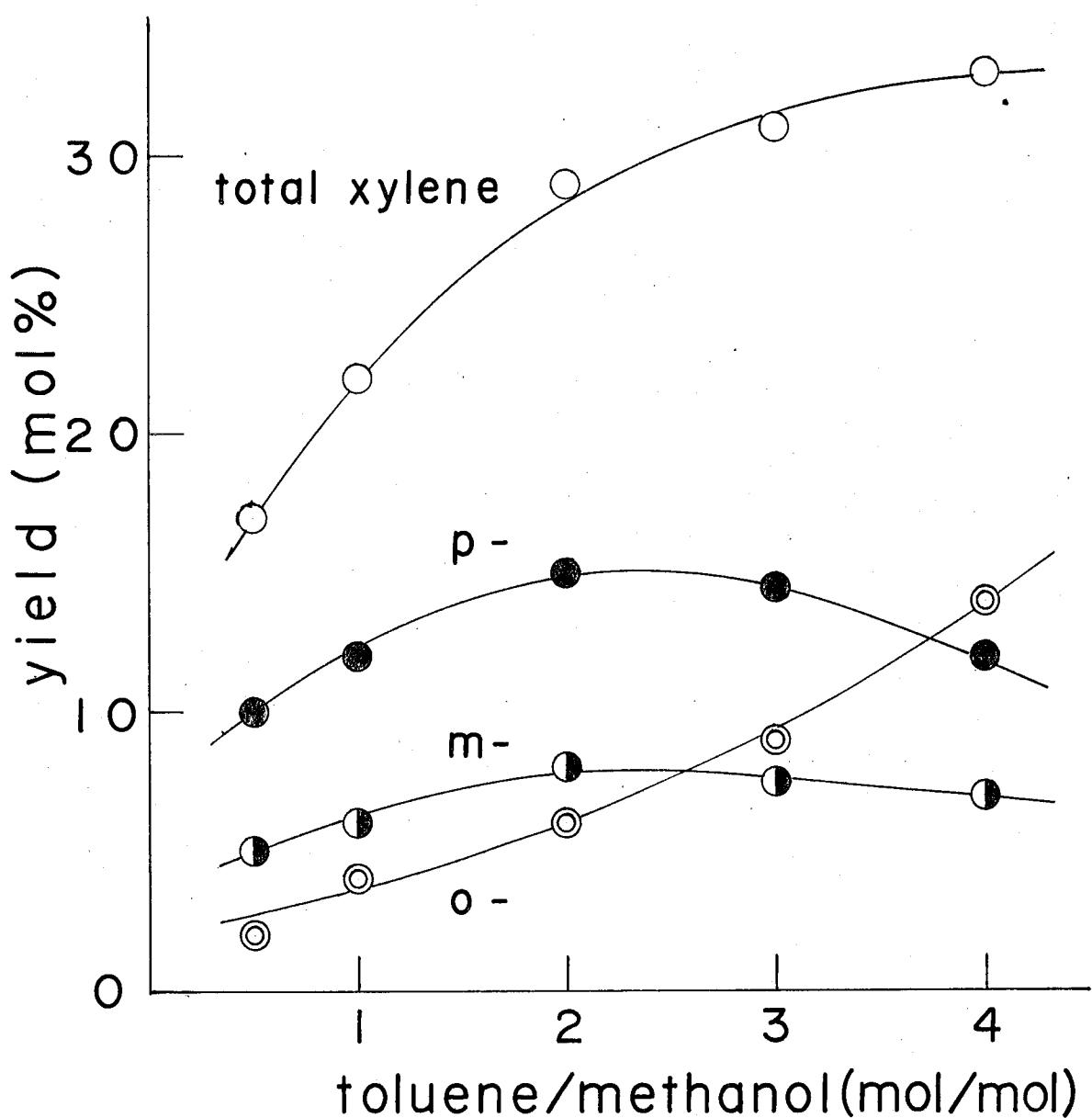


Fig. 2-6 Effect of Molar Ratio of Reactants

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た他、メタノールは完全に転化して、ジメチルエーテル、H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 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<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> までの炭化水素、特にアロビレン・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°C, W/F = 120 g.hr/mol, トルエン対メタノールのモル比 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°C, W/F: 120 g·hr/mol, トレン/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(希土類) > (H<sup>+</sup>) > 2価 > 1価の順序にあり、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)エゲル触媒(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Rabot<sup>[2]</sup>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する通常の観察された事実である。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ニヒカラ<sup>レ</sup>され  
た。これを次の 3 種の クルード<sup>o</sup>に分類 せざる。

i) p-キシレン が 反応初期より最も多く生成す

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 クルード<sup>o</sup> 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られ 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セオライトでは p-キシレンの生成が多く、逆に活性の低いセオライトでは 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、同じセ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、さらに高温になると m-キシレンの生成が顕著になる。以上セオライト触媒でこの反応に用ひると、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クタメチルパラキシレンを選択性よく合成することができる。そして o-キシレンと p-キシレン生成の割合は触媒

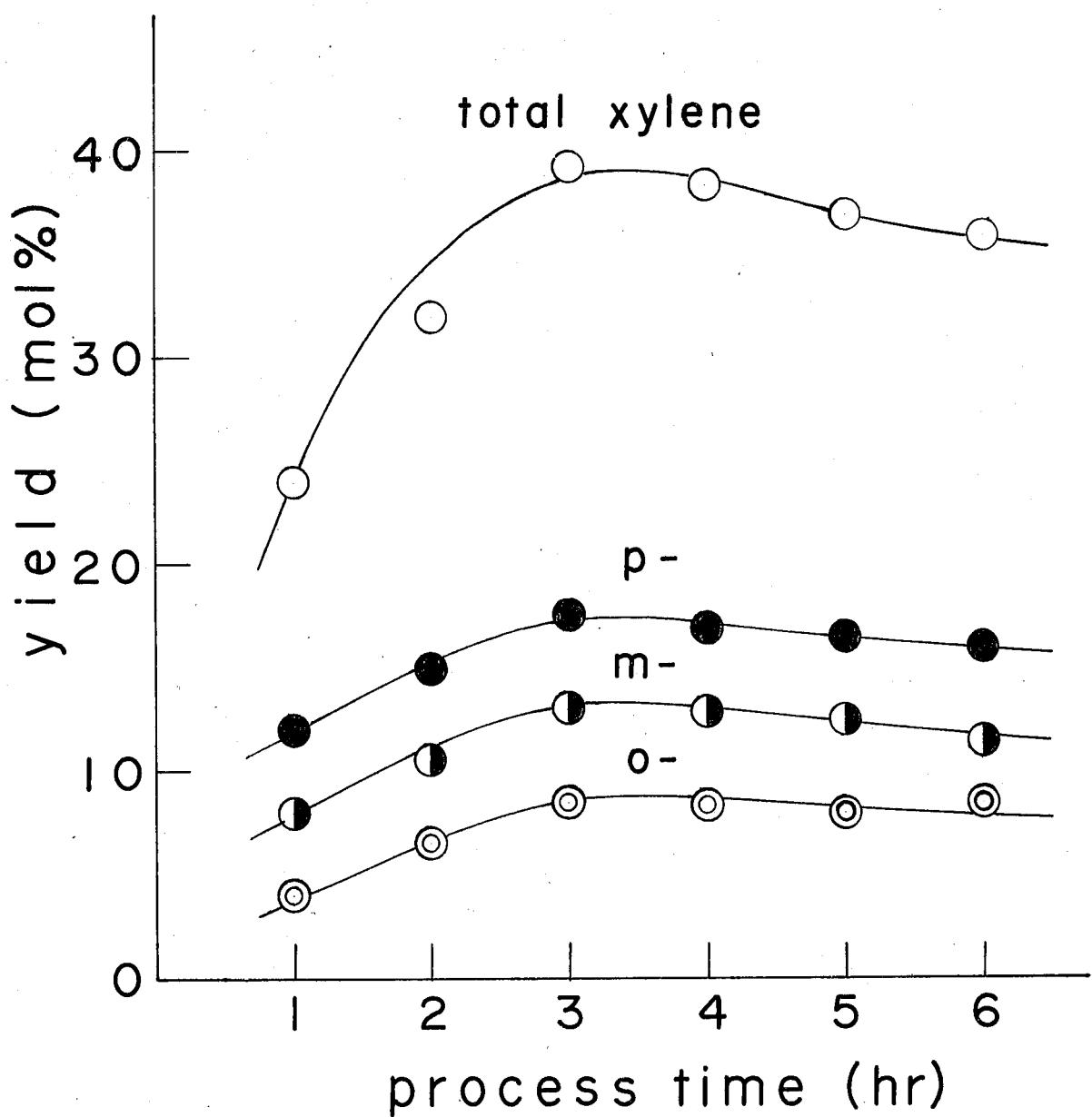


Fig. 2-7 Activity of CeY Catalyst

reaction conditions

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

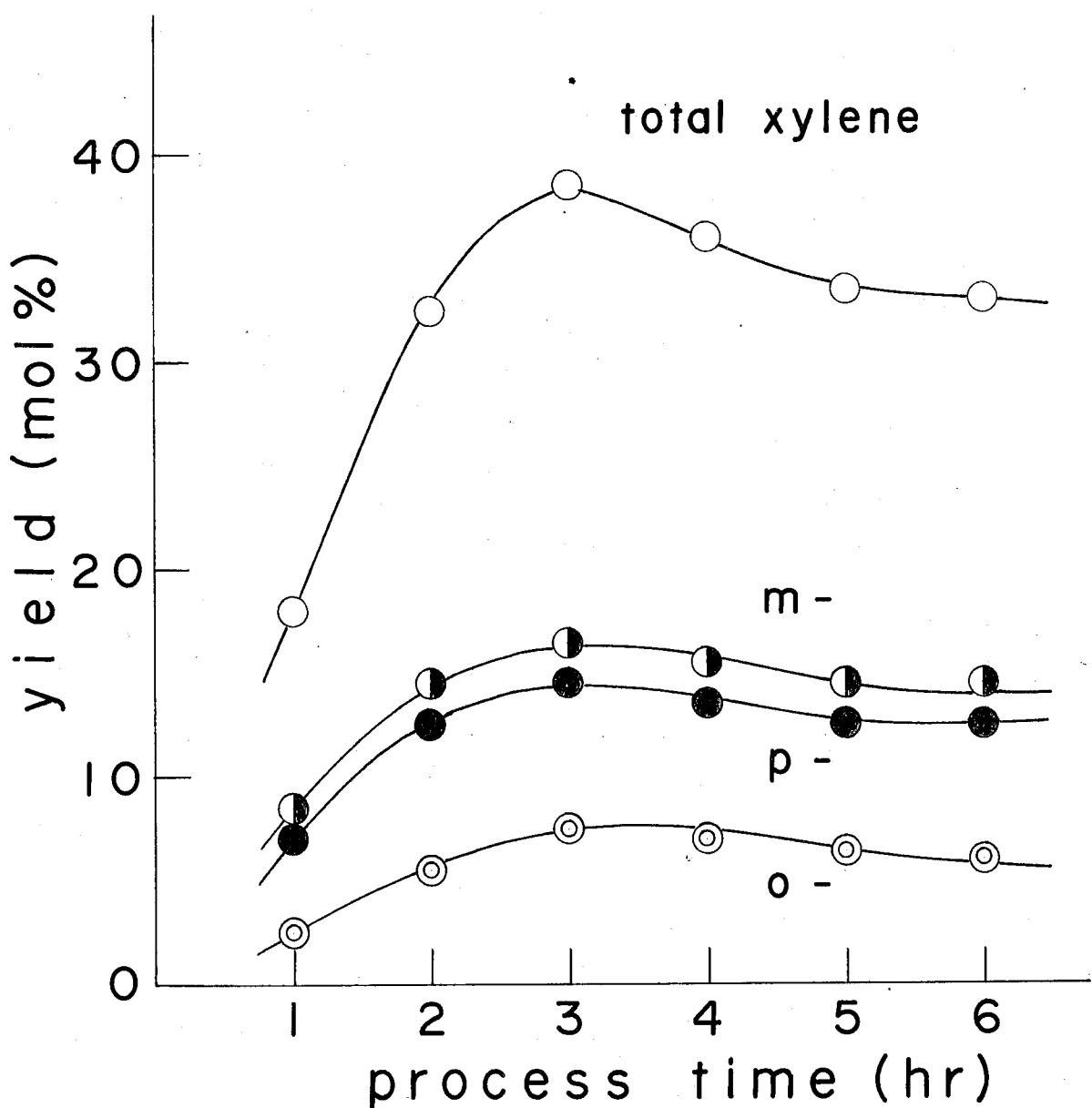


Fig. 2-8 Activity of CeY Catalyst

reaction conditions

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

toluene/methanol: 2.

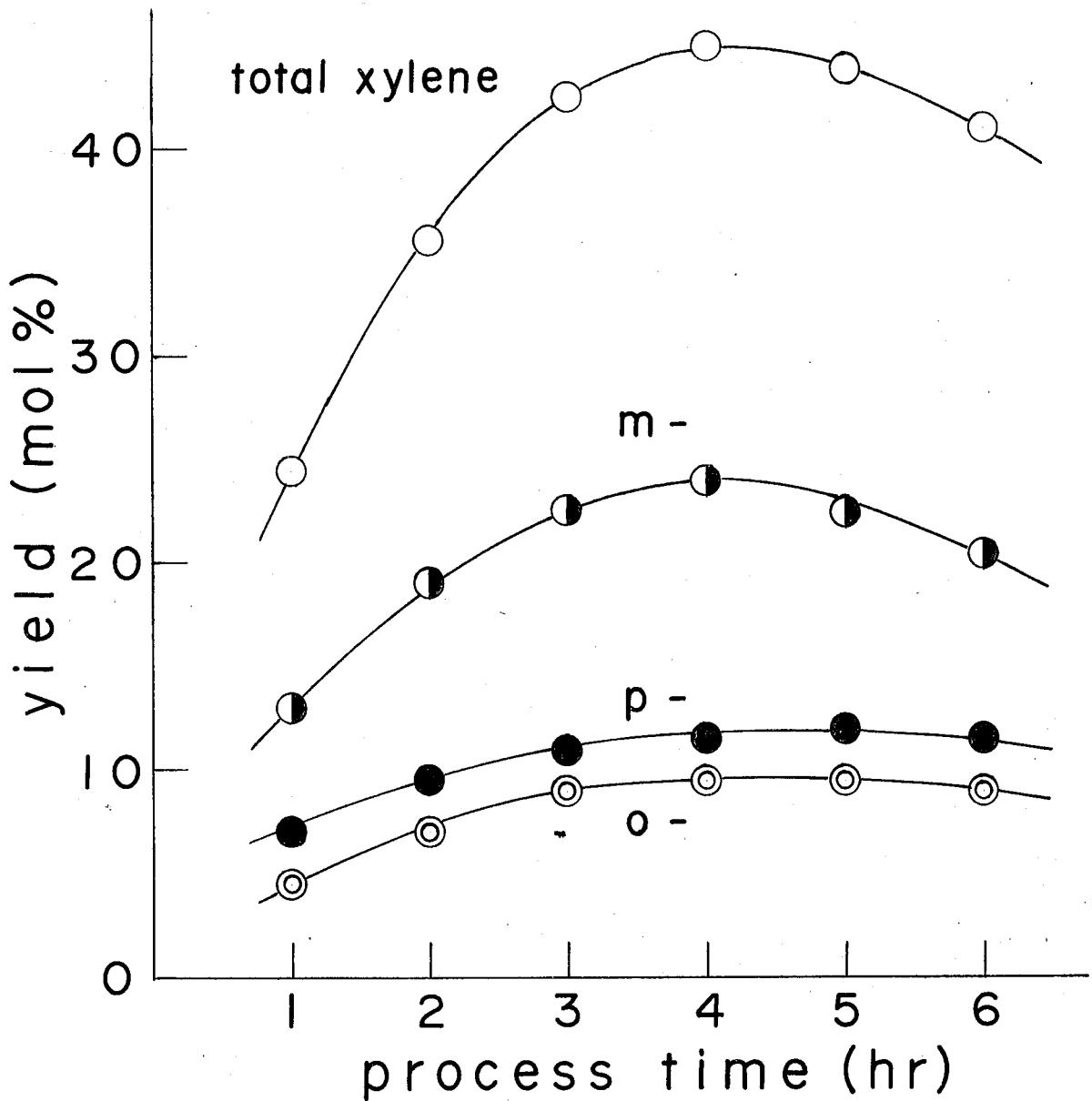


Fig. 2-9 Activity of CeY Catalyst

reaction conditions

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

toluene/methanol: 2.

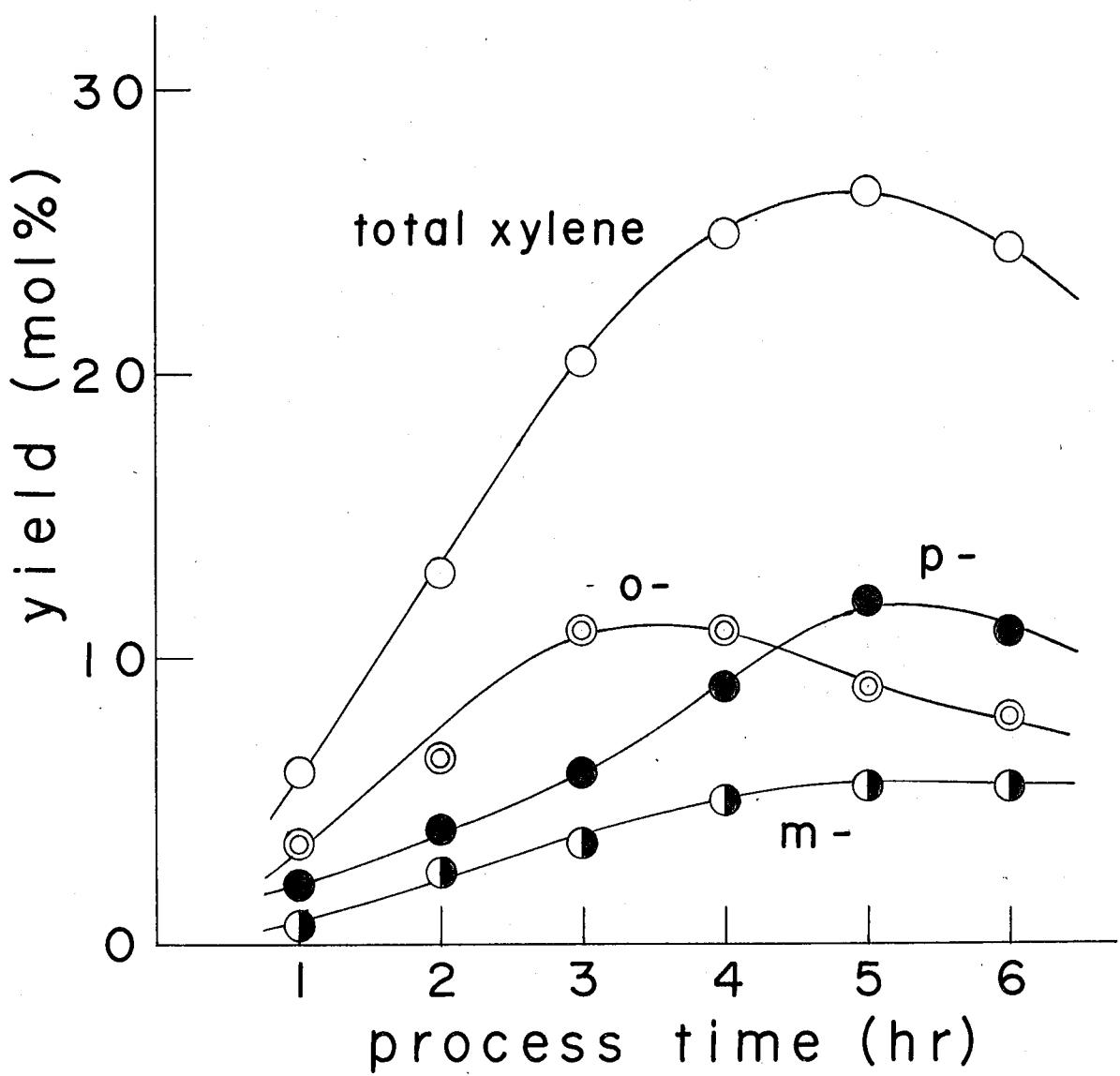


Fig. 2-10 Activity of NiY Catalyst

reaction conditions

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

toluene/methanol: 2.

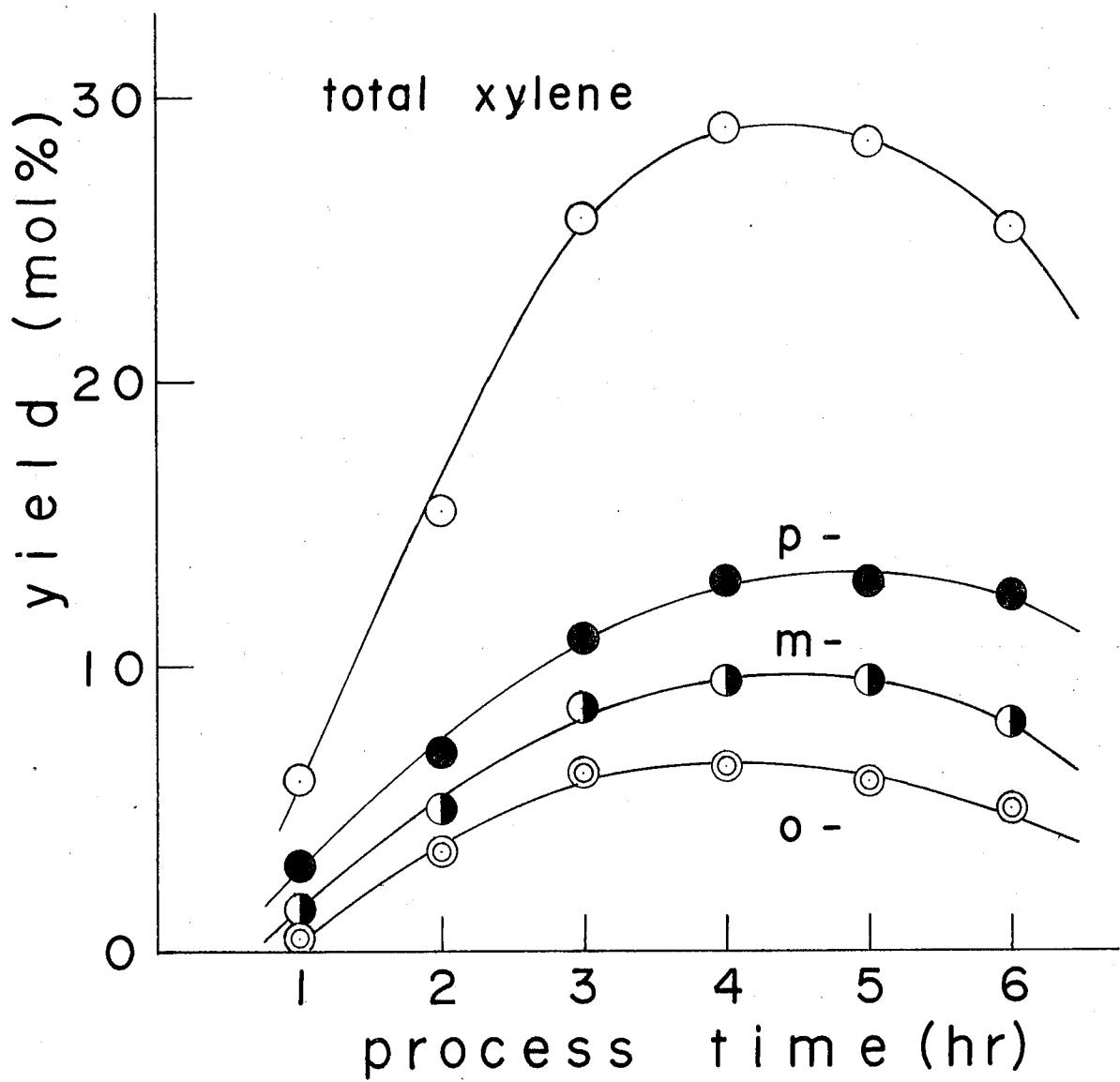


Fig. 2-11 Activity of NiY Catalyst

reaction conditions

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

toluene/methanol: 2.

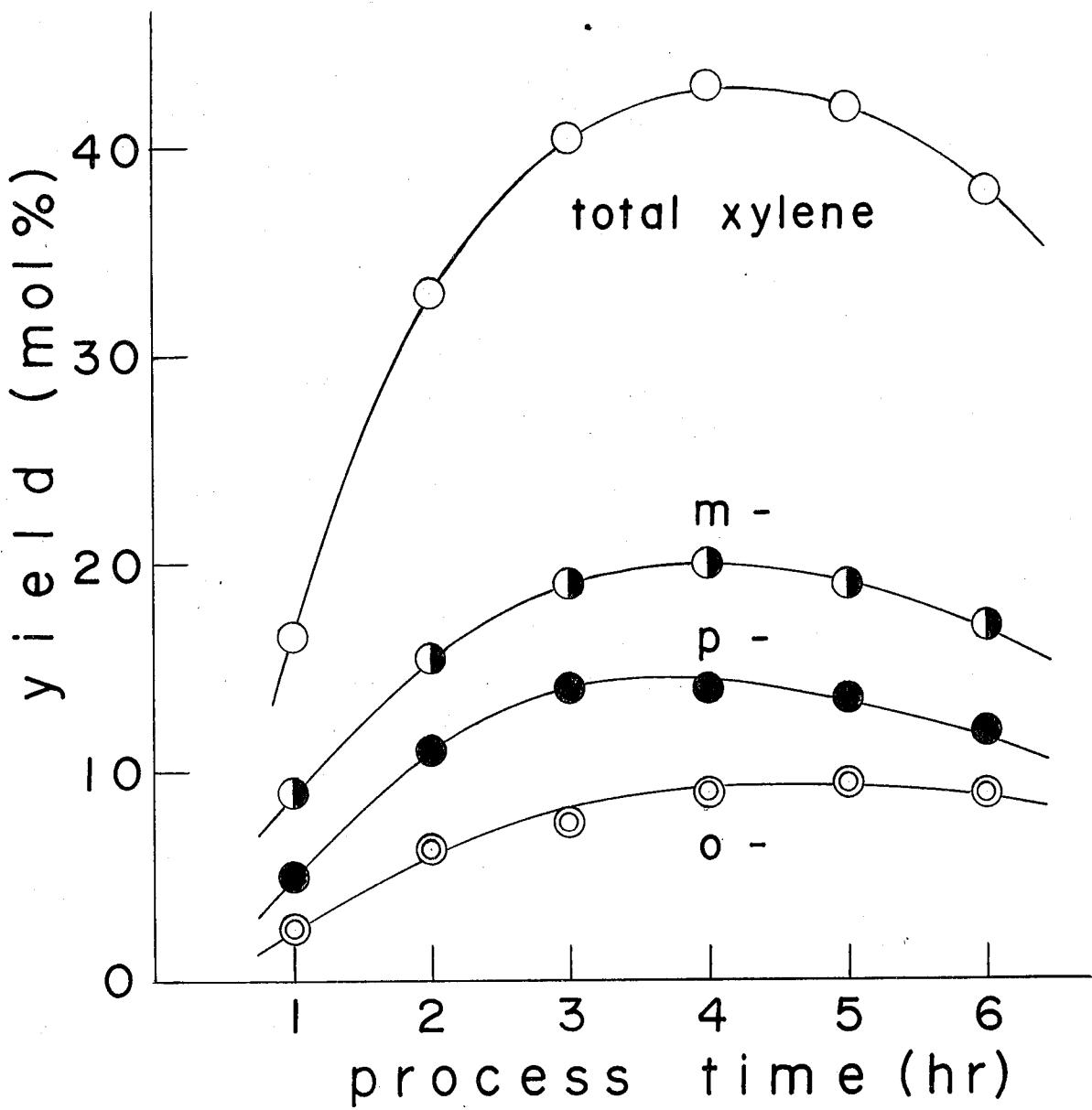


Fig. 2-12 Activity of NiY Catalyst

reaction conditions

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

toluene/methanol: 2.

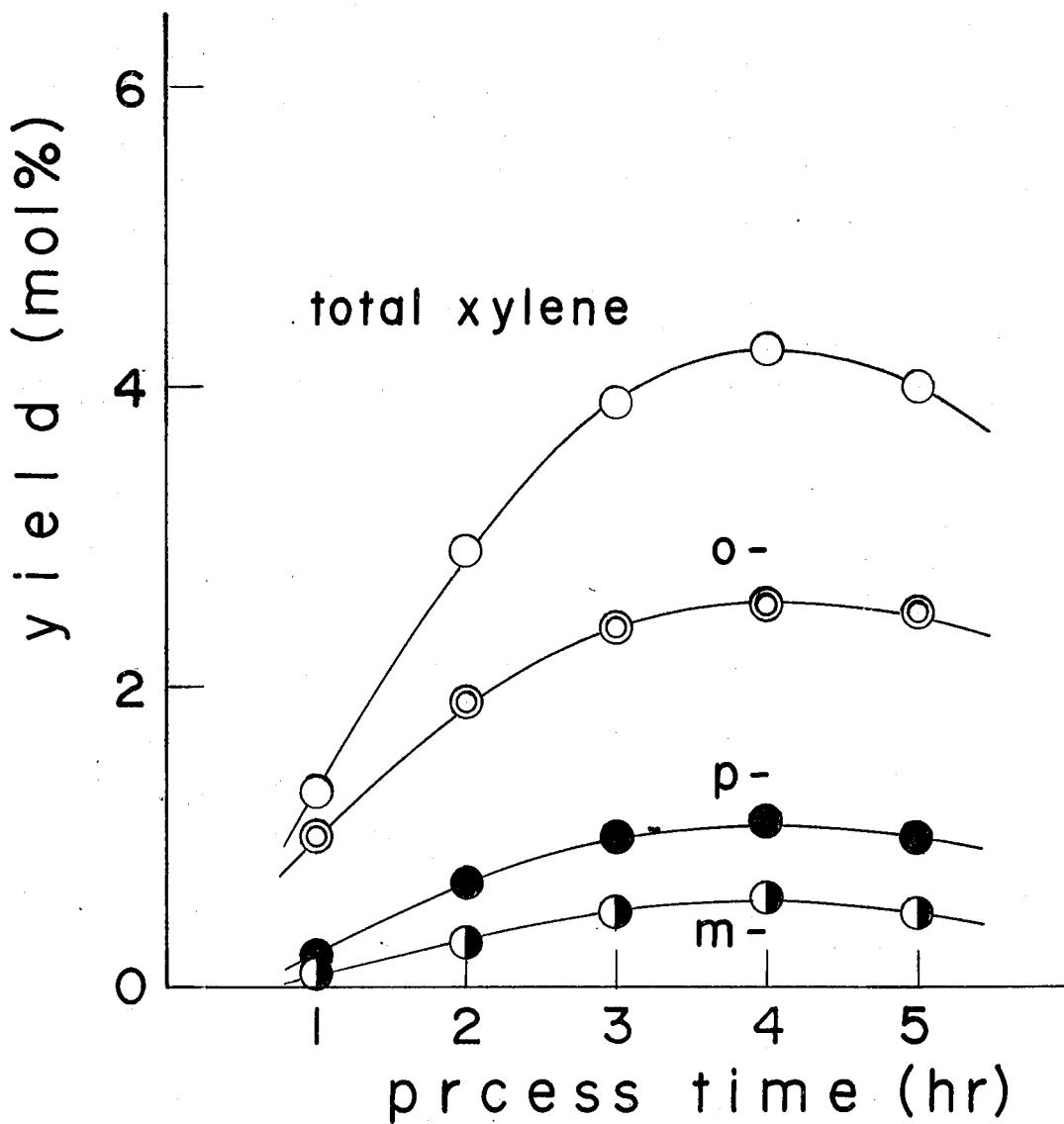


Fig. 2-13. Activity of SrY Catalyst

reaction conditions

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

toluene/methanol: 2.

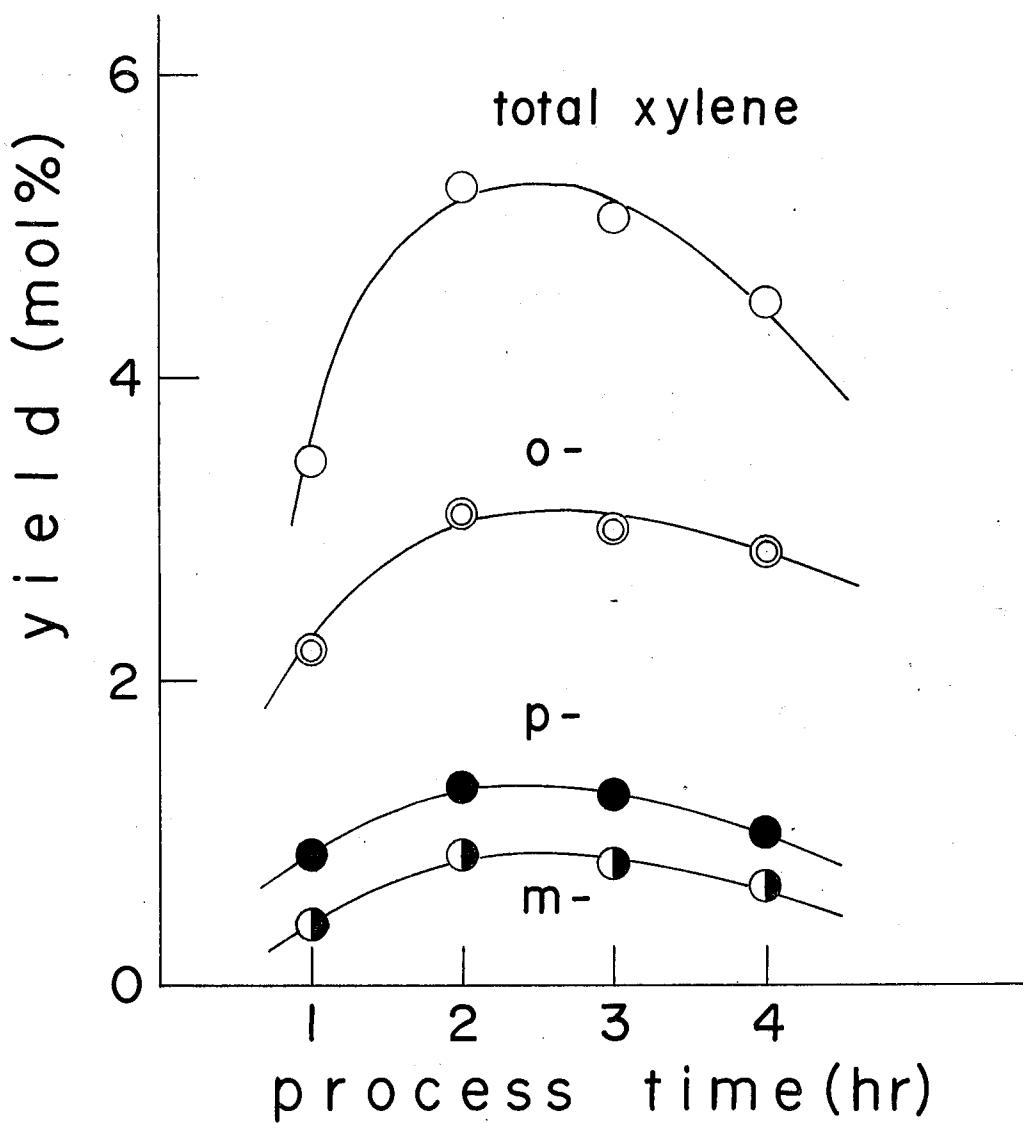


Fig. 2-14 Activity of SrY Catalyst

reaction conditions

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

toluene/methanol: 2.

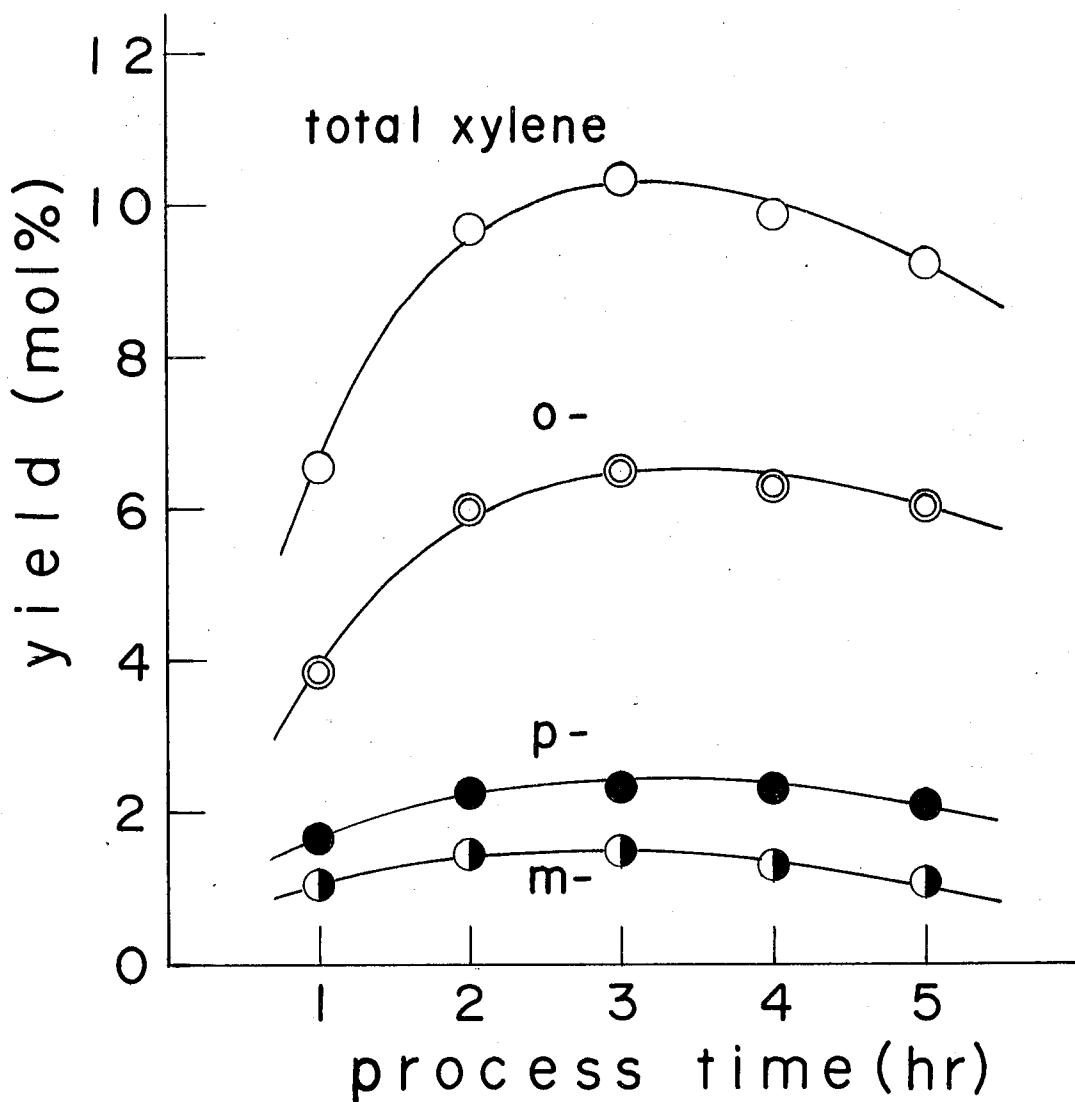


Fig. 2-15 Activity of SrY Catalyst

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。ことが明らかにな。

### 2.3.3 合成モルデナイトの触媒活性

合成モルデナイトである 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、耐酸性、耐熱性にすぐれていはずか、アルミニウムの格子中ににおける分布が少ないので、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、固体酸性の強度が大きくなることか予想された。

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デ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<sup>+</sup> 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 合成モルデナイト触媒のアルキル化活性

| セイ<br>ト | 反応<br>温度<br>(°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点で、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。 $\text{Zn-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  の入らないトルエンだけを H<sub>2</sub> 融媒に導入した所、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要原因があると結論した。このように H<sub>2</sub> 融媒ではメタノールはすみやかに分解あるいは二分子脱水縮合により、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くに至られる。

もう一つのこの反応における特徴的な点は、触媒活性が絶対的に急速に低下してしまうことである。これはモルテナイトが、その構造上蝶の傘状の孔路を細孔としているため、その入口がエーグ等による塞かれると、反応物質が孔路内に進入できず、孔路各内部の活性点は有效地に使用されない。ゆえにモルテナイトはフォージャサイトに比べてもその活性劣化は非常に大きい。金属カチオンで交換したモルテナイトが、アルキル化に対する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-半径 1 Å 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、そのため孔隙内部の活性点が有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-トルエンによるトルエンのアルキル化反応において、反応条件を遷ぶんにより、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ふ結果を得た。そこで次に 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。

そこで本研究では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ラ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

この表にセラ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。これはセラライト触媒の活性点の大部分を占める細孔内の活性点附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工エネルギーを必要とするためと察われる。一方シリカ・アルナ触媒では、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。これらの二つ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現象に寄与する要因だけならでは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ことから、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に影響を及ぼすか検討した。表 2-6 は HT ゼオライトの場合と、同じく表 2-7 は Mn-T ゼオライトの場合を示す。

表 2-6 HT ゼオライトの交換率による影響

| 交換率<br>(%) | 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°C, W/F: 120 g·hr/mol, H<sub>2</sub>Ein/メタノール：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 固体酸量に直率的影響を受けるのは主に 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らず影響は小さい。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はないと予想できる。

表 2-7 MnY ゼオライトの交換率による影響

| 交換率<br>(%) | キシレン収率 (mol %) |     |     |      | 合計   | キシレン異性体組成 (%) |      |    |
|------------|----------------|-----|-----|------|------|---------------|------|----|
|            | p-             | m-  | o-  |      |      | 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°C, W/F: 120 g-hr/mol, ハイドロゲン/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あることは、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を示さない 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も明らかである。

### c) 触媒焼成温度

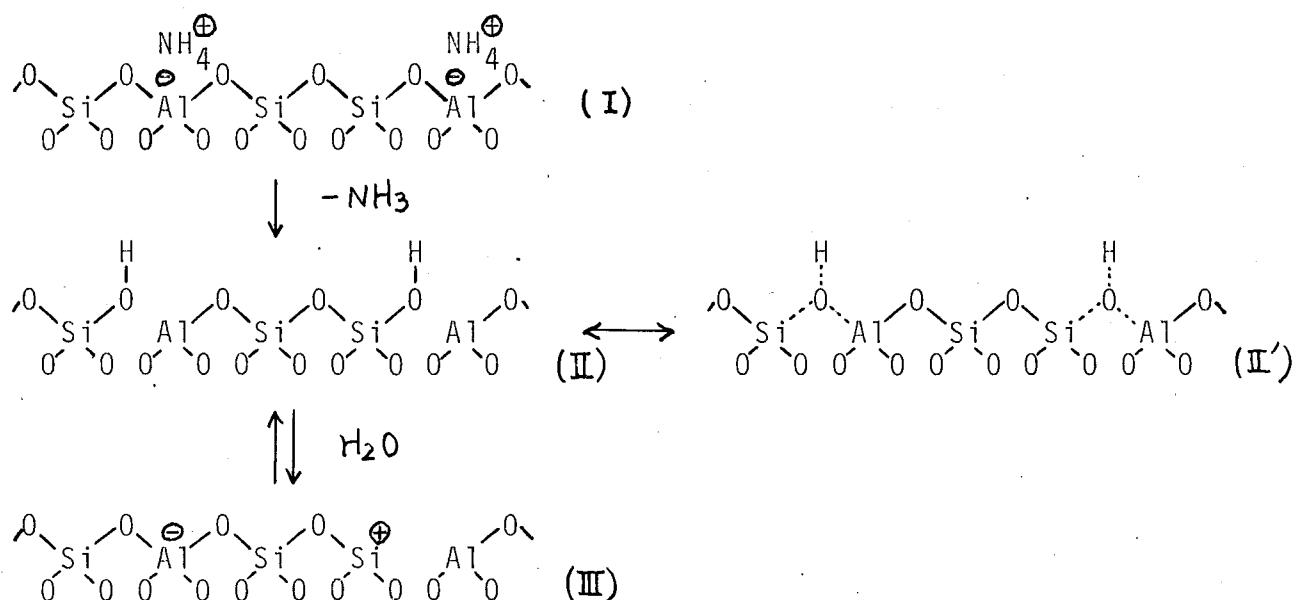
カチオン交換率の影響について、p-キシレンの生成は触媒酸量と関係があると思われる。また多羅間ら<sup>13)</sup>は他の固体酸

触媒を用いたメタノ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に伴う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-キシリレン生成におけるどちらの酸点がより有効であるかを検討した。

### i) $\text{NH}_4^+$ ゼオライト

$\text{NH}_4^+$  ゼオライトは焼成するに伴う、脱アミ化により Brønsted 酸点 (II or II')、そしてさらに脱水 (= Lewis 酸点 (III)) を形成するに従って Hall<sup>14)</sup> および Ward<sup>15)</sup> が示されている。



固体酸触媒の Brønsted 酸点 および Lewis 酸点 の測定法の一例

ヒ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<sup>17)</sup>がある。すなわちヒリジンとBronsted酸点との相互作用の吸収は  $1545\text{ cm}^{-1}$  附近に、そして Lewis 酸点との相互作用の吸収は  $1450\text{ cm}^{-1}$  附近にそれそれあらわれる。この方法を用いて焼成温度によるBronsted酸およびLewis酸の変化を測定した。各焼成温度でのBronsted酸およびLewis酸の相対量を図2-16に示す。これは Ward<sup>16)</sup>の測定結果<sup>18)</sup>と一致している。一方 焼成温度を  $300$  から  $700^\circ\text{C}$  まで変化させた  $\text{NH}_4\text{Y}$  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、ほぼ一定で  $5\%$  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く大きく変化する。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  $300^\circ\text{C}$  および高温側の  $700^\circ\text{C}$  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 収率以上にすこしある。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 収率以上と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

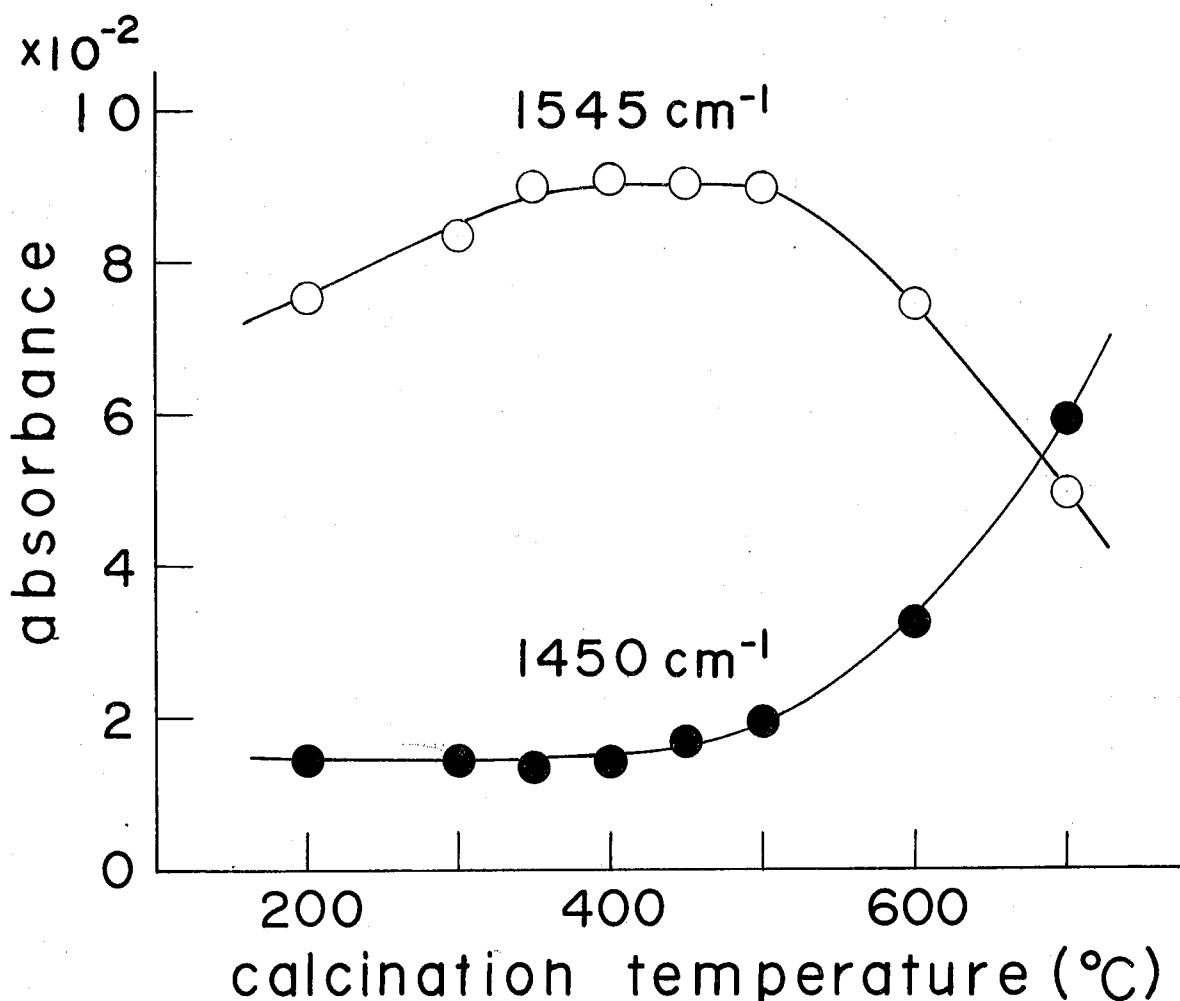


Fig. 2-16 Absorbance of Pyridine Chemisorbed on  $\text{NH}_4\text{Y}$

Calcined at Various Temperature

conditions of pyridine adsorption

temperature:  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , vapour pressure:  $15\text{ mmHg}$ ,

time: 30 min., evacuated at  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 1 hr.

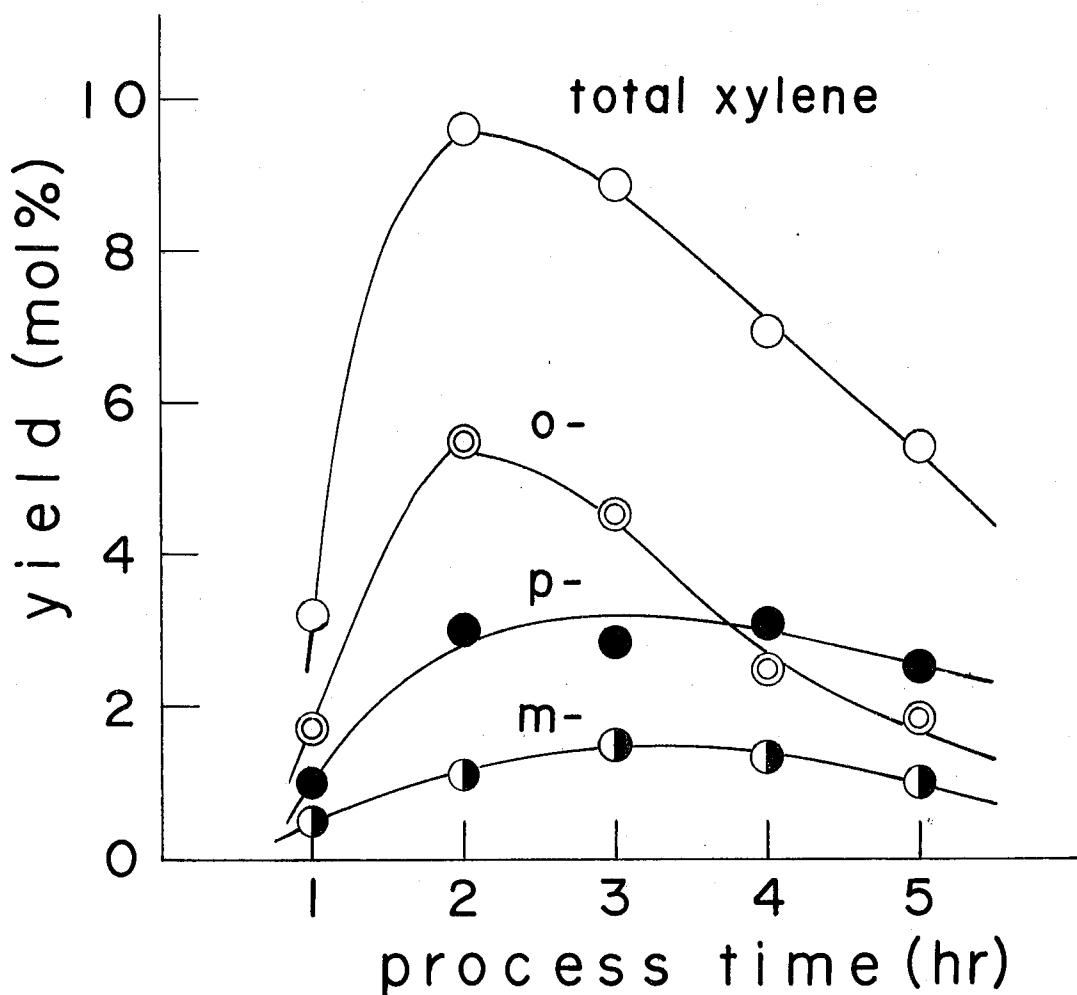


Fig. 2-17 Activity of  $\text{NH}_4\text{Y}$  Catalyst Calcined at 300 °C  
reaction conditions  
temperature: 225 °C, W/F: 120 g.hr/mol,  
toluene/methanol: 2.

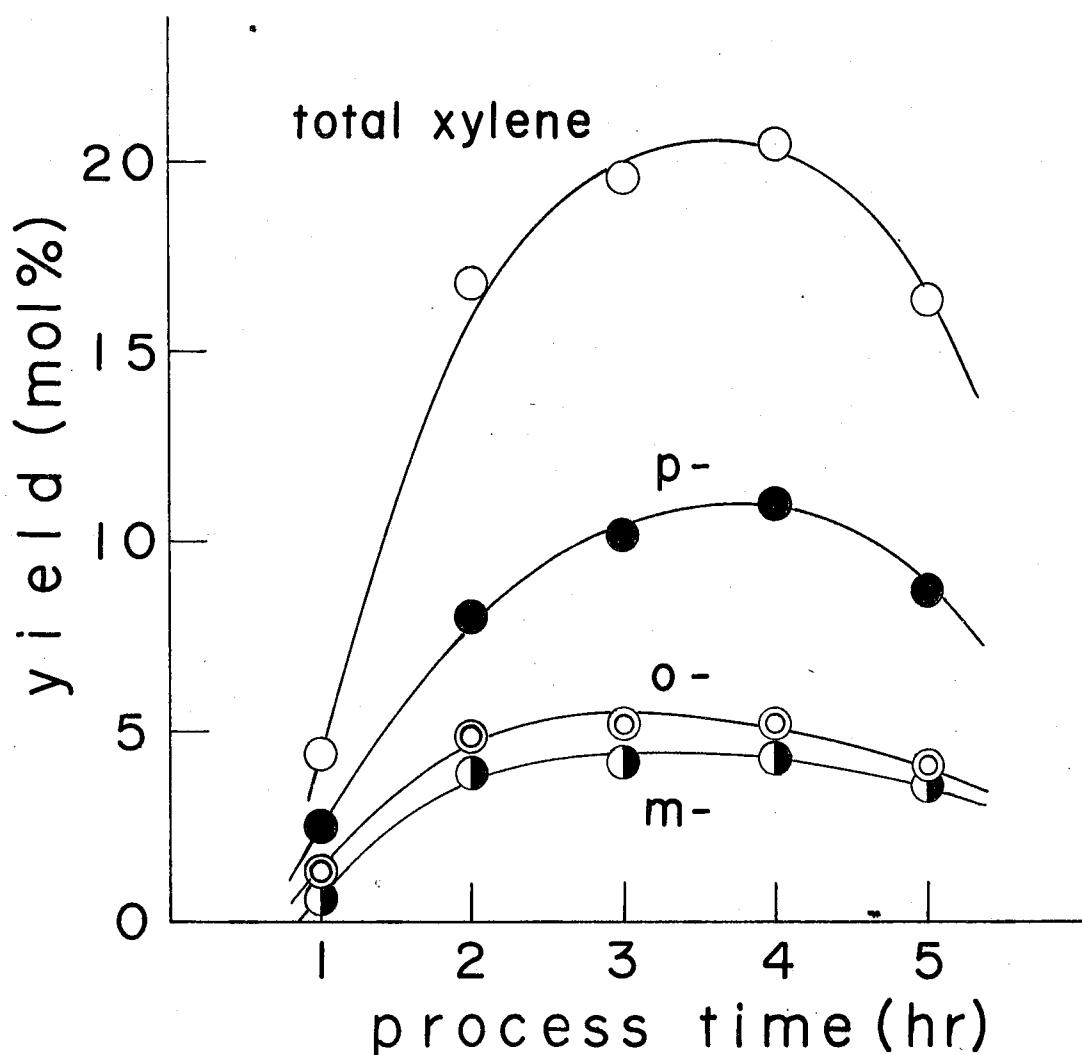


Fig. 2-18 Activity of  $\text{NH}_4\text{Y}$  Catalyst Calcined at 400 °C

reaction conditions

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

toluene/methanol: 2.

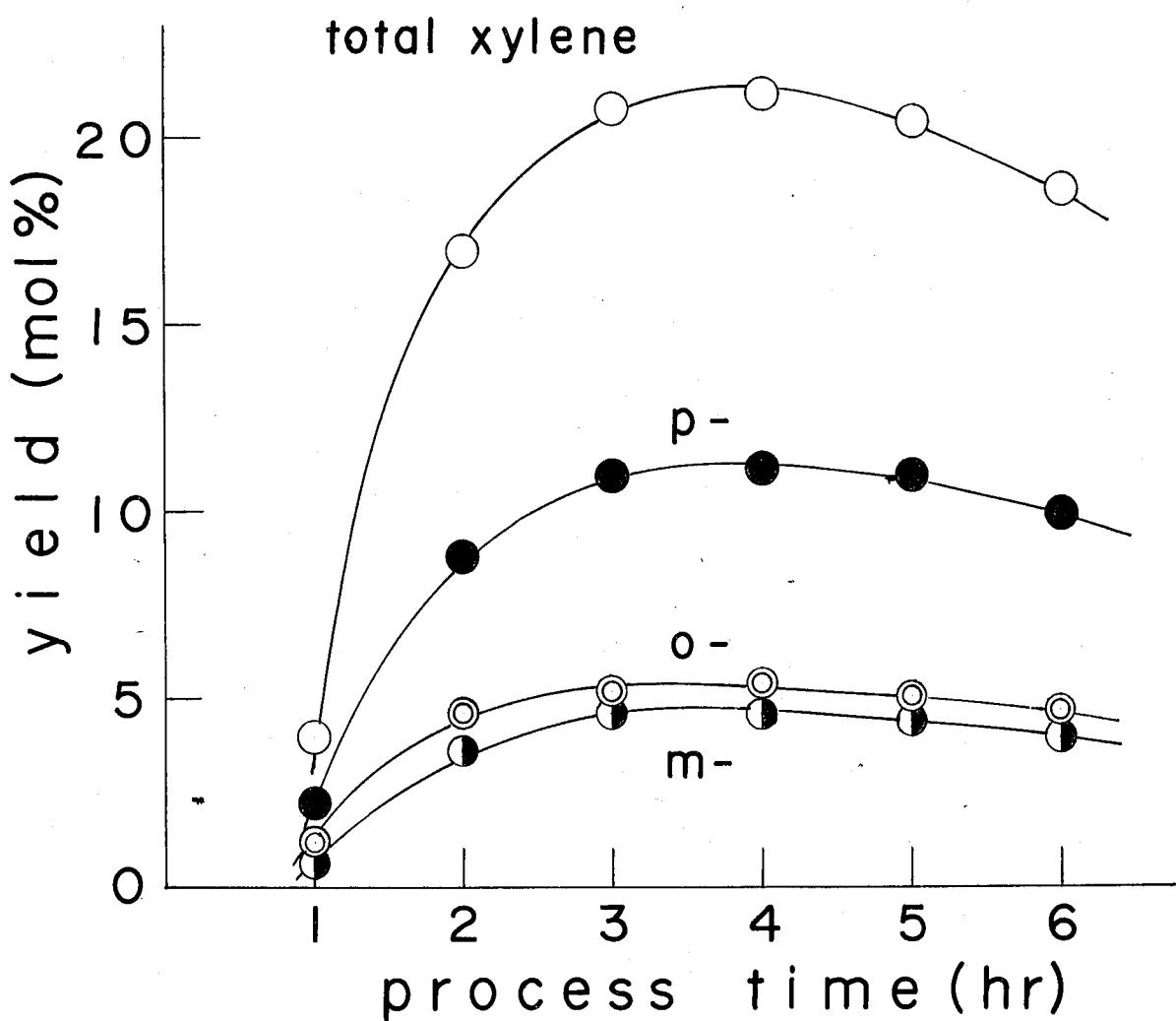


Fig. 2-19 Activity of  $\text{NH}_4\text{Y}$  Catalyst Calcined at 500 °C

reaction conditions

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

toluene/methanol: 2.

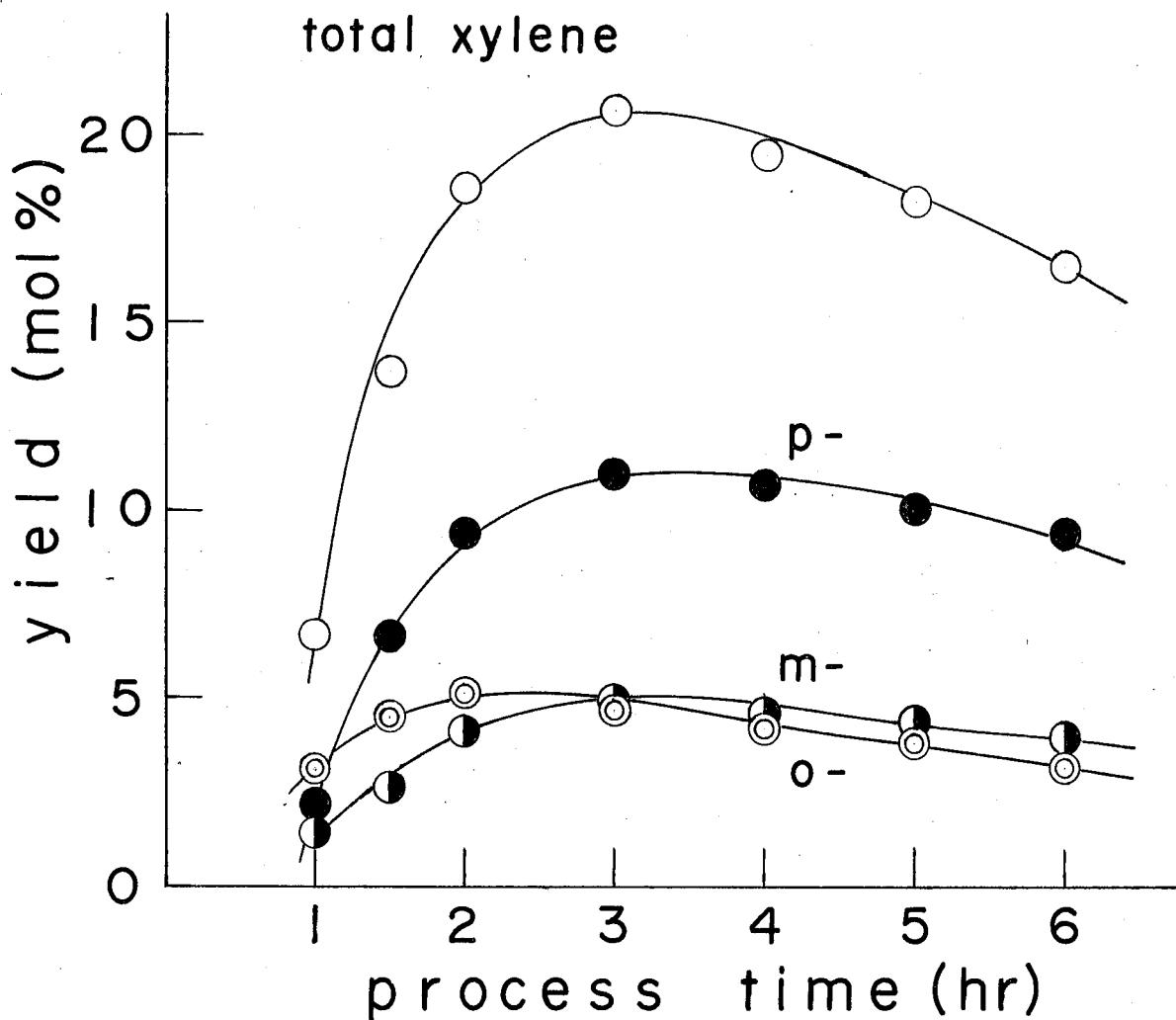


Fig. 2-20 Activity of  $\text{NH}_4\text{Y}$  Catalyst Calcined at 600 °C

reaction conditions

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

toluene/methanol: 2.

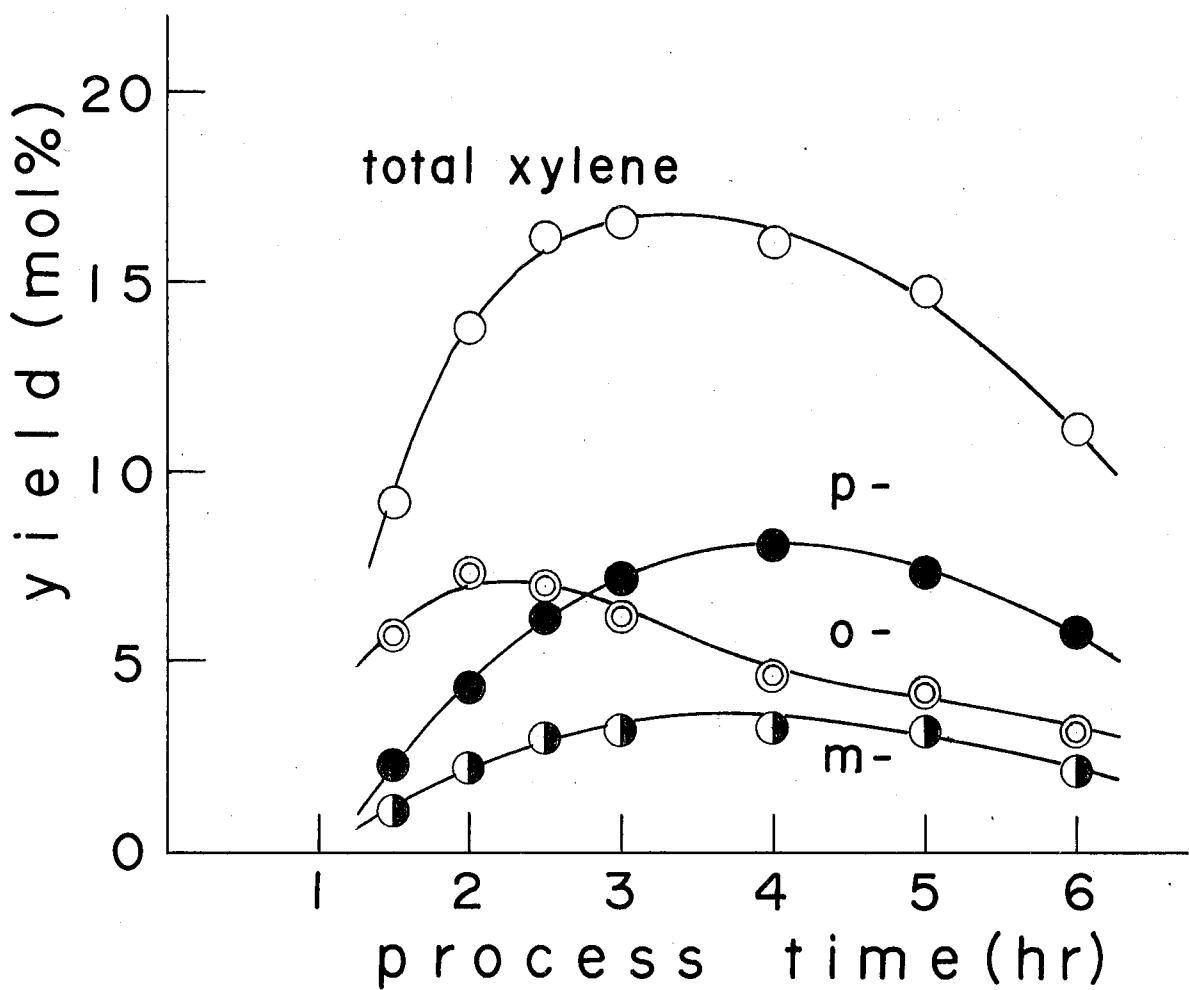


Fig. 2-21 Activity of  $\text{NH}_4\text{Y}$  Catalyst Calcined at 700 °C

reaction conditions

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

toluene/methanol: 2.

図 2-22 で、これは触媒の Brønsted 酸量と焼成温度との関係（図 2-16）と類似した形である。すなは一度  $700^{\circ}\text{C}$  で焼成した  $\text{NH}_4\text{Y}$  を室温で水蒸気と接触させ、再び  $500^{\circ}\text{C}$  で焼成した触媒（図 2-23）は、高温焼成といふ前処理なしの  $500^{\circ}\text{C}$  焼成  $\text{NH}_4\text{Y}$  (図 2-19) と類似の結果を与える。このよに高温焼成して触媒活性が低下したセロライトに水を添加すると活性が回復するといふ報告は Benesi<sup>18)</sup> によつておる、水の添加によつて Brønsted 酸量が増加することには取扱い<sup>19)</sup> によつて、ピリジン吸着の赤外吸収スペクトル法で確かめられてゐる。

$300^{\circ}\text{C}$  以下の焼成温度では吸着水が十分に脱離せず、この水が Brønsted 酸点と反応物質との直接の接触を妨げてゐるために、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、 $500^{\circ}\text{C}$  焼成  $\text{NH}_4\text{Y}$  を触媒に用いた時、少量の水を共存させると  $p$ -キシレンの收率は低下して  $p$ -キシレンの收率以下となってしまうが、反応途中で水の導入を止めると、 $p$ -キシレンの收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  $\text{NH}_4\text{Y}$  では、メタノールによるトリエニンのアルキル化反応で副生する水によつて、Lewis 酸点は次第に Brønsted 酸点へと移行し、それに伴つて  $p$ -キシレンの收率が増加すると考えられる。これにより焼成温度を  $500$ ,  $600$ ,  $700^{\circ}\text{C}$  と上げるにつれて、 $p$ -キシレンおよびキシレン全体の收率が極大値を示すに至

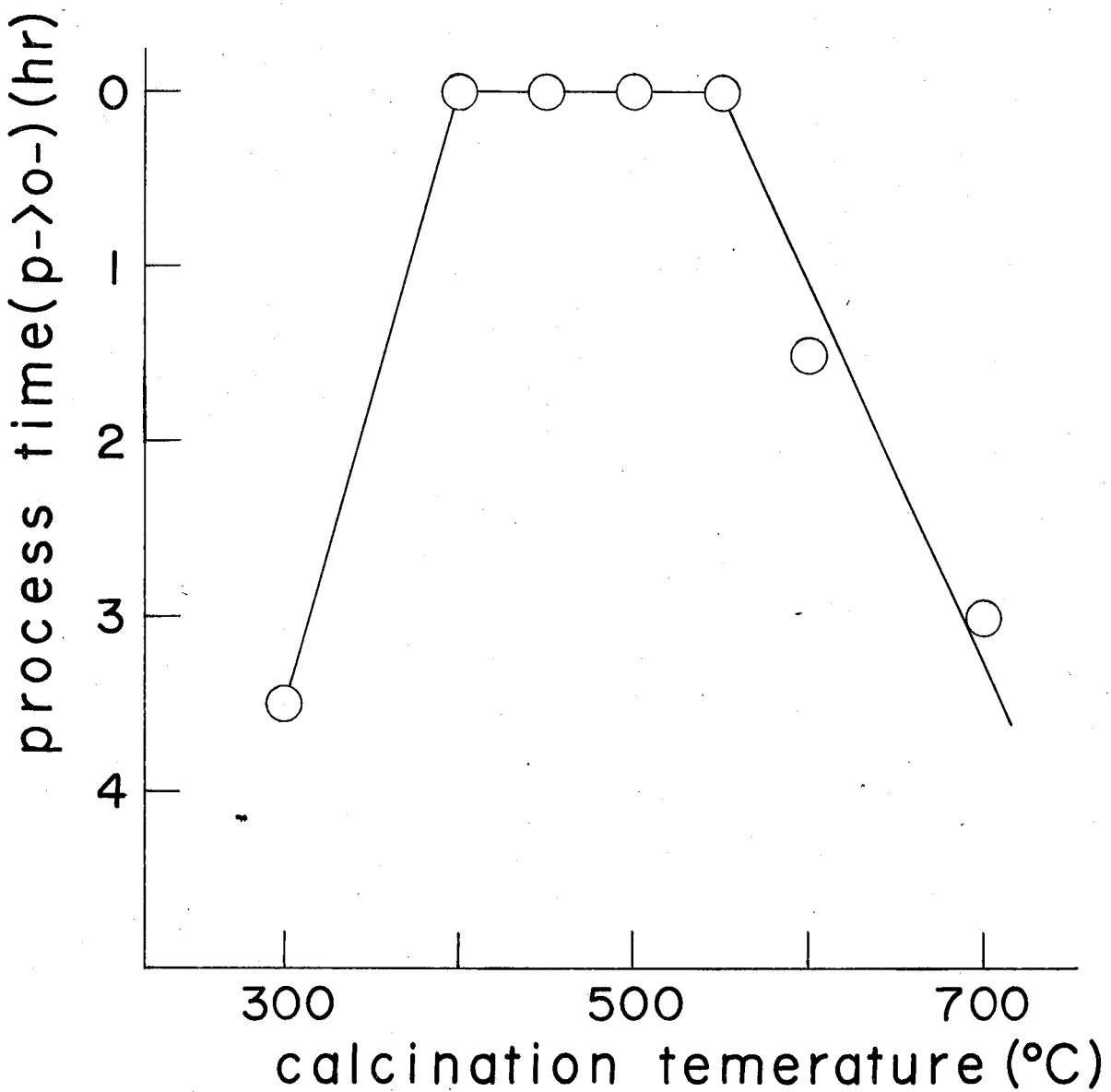


Fig. 2-22 Relation of Calcination Temperature and the Process Time at Which para Xylene Goes over ortho Xylene reaction conditions

catalyst:  $\text{NH}_4\text{Y}$ , temperature: 225 °C, W/F: 120 g·hr/mol,  
toluene/methanol: 2.

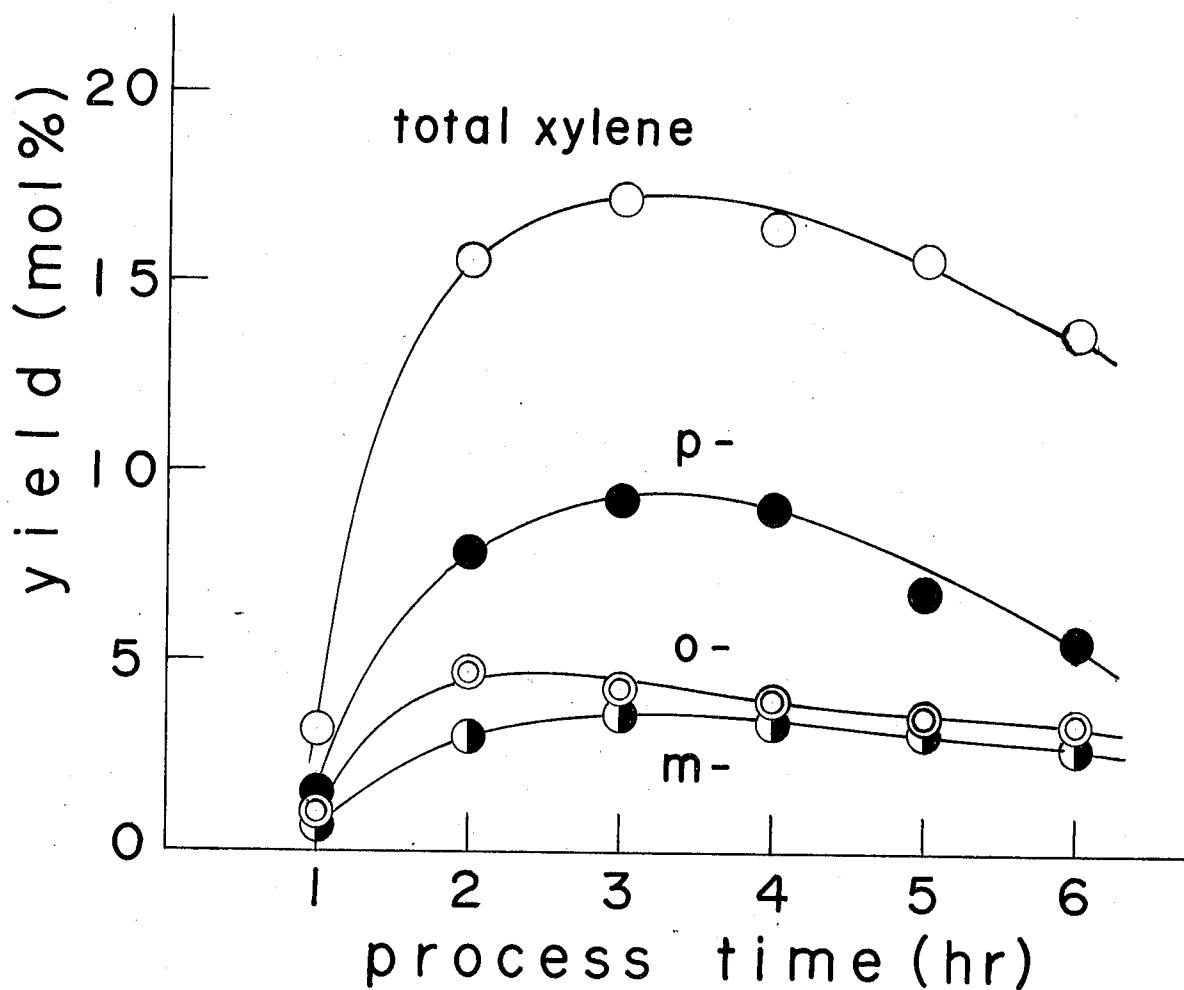


Fig. 2-23 Activity of  $\text{NH}_4\text{Y}$  Recalcined at 500 °C after being Calcined at 700 °C and Exposed to Water Vapour at Room Temperature

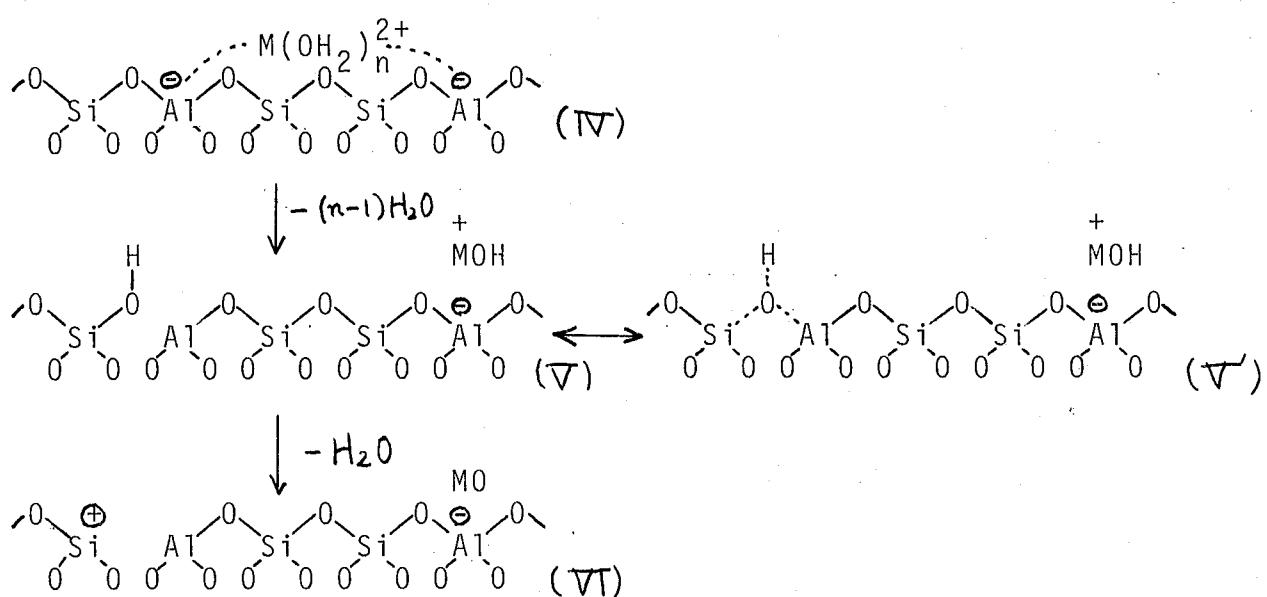
reaction conditions

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セオライト

金属カチオンで交換したセオライトは焼成するに伴い、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子として Brønsted 酸点 ( $\text{V}$ ,  $\text{or} \text{V}'$ ) を形成し、さらに焼成すると再び水が取れて Lewis 酸点 ( $\text{VI}$ ) を作るに考えられて<sup>20,21)</sup>いる。



吸着ピ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、 $\text{MnY}$ セオライトでは  $700^\circ\text{C}$  で焼成すると  $1545\text{ cm}^{-1}$  の Brønsted 酸との相互作用を示す吸収が減少するところから、高温焼成により Brønsted 酸から Lewis 酸への移行が起つていいらしい。しかしながら  $\text{MnY}$  および  $\text{CdY}$  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  $300^\circ\text{C}$  以上では、キシレン全体の收率および各キシレン異性体の收率共に焼成温度によらず一定となる。

表 2-8 Mn Y ゼオライトの焼成温度の影響

| 焼成温度<br>(°C) | キシレン収率 (mol%) |     |     | 合計   | キシレン異性体組成(%) |      |      |
|--------------|---------------|-----|-----|------|--------------|------|------|
|              | p-            | m-  | o-  |      | 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, ハイエン/メタノール：2

表 2-9 Cd Y ゼオライトの焼成温度の影響

| 焼成温度<br>(°C) | キシレン収率 (mol%) |     |     | 合計   | キシレン異性体組成(%) |      |      |
|--------------|---------------|-----|-----|------|--------------|------|------|
|              | p-            | m-  | o-  |      | 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, ハイエン/メタノール：2

この結果は  $\text{NH}_4\text{Y}$  ゼオライトに比較して金属 Y ゼオライトでは Lewis 酸から Brønsted 酸への変化速度が非常に速く、副生する水分子は Lewis 酸は直ちに Brønsted 酸へと転化して、p-おもに

*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く水和されやすいから、水と強い親和力を持っている。*X=Zr* 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、金属ゼオライトでは 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  $\text{NaY}$  などのゼオライトに、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。<sup>22)</sup> 前項で *p*-おおひ "*m*-キシレン生成には主にゼオライト触媒の Brønsted酸性が寄与していることが判明したので、これをさらに確めたために、種々のゼ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  $\text{MnY}$  や  $\text{AlY}$  位イオン交換率  $\text{NH}_4^+$  触媒では、塩化水素の添加により、特に *p*-おおひ "*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增加している。しかししながら、アルキル化活性の高い高交換率  $\text{NH}_4^+$  や  $\text{LaY}$  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。このように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、

塩化プ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 脱媒が、かえってプロピルベンゼン収率を低下させ、塩化プロパン導入前はプロピルベンゼンを位収率でしか得られなかつた NaY 脱媒のアルキル化活性が増大し、プロピルベンゼン収率<sup>23)</sup>は CaY 脱媒以上に力こしする場合にもあられる。

表 2-10 塩化水素添加効果

| ゼオ<br>ライト | イオン<br>交換率<br>(%) | 添加<br>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 g·hr/mol, ハリエン/メタル: 2 NH<sub>4</sub>Y および LaY のアルキル化活性の低下は、ニニ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実的にな変化認められなかつたことより、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

が強まつたために、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レーテル生成反応などの副反応が一段と促進され、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。NH<sub>4</sub>Y(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をそれがれ図2-24・25に示す。いずれも塩化水素の添加によるとp-およびm-キシレンの収率が著しく増加していくことがわかる。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する反応性が強く変化するが、一方o-キシレン収率はほとんど変化を示さない。

図2-27は500°Cで焼成したMnYセオライトにピリジンを吸着させた後、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。塩化水素を加えたことにより、1450cm<sup>-1</sup>のLewis酸点に配位したピリジンの吸収は非常に弱くなり、1545cm<sup>-1</sup>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セオライト上のBronsted酸点との相互作用による以外に、セ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、1450cm<sup>-1</sup>の吸収の減少から、MnYのLewis酸点は塩化水素によると大部分がBronsted酸上へと転化していると考えられる。

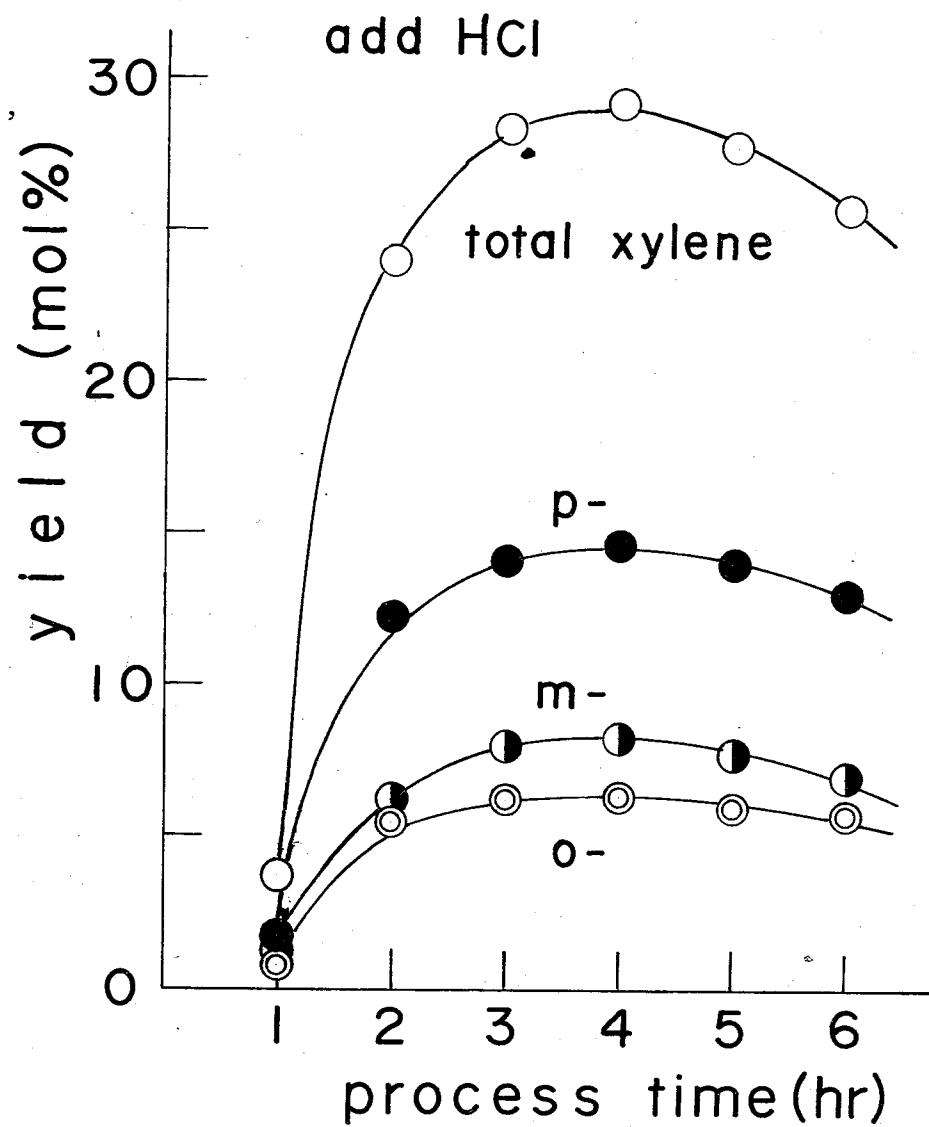
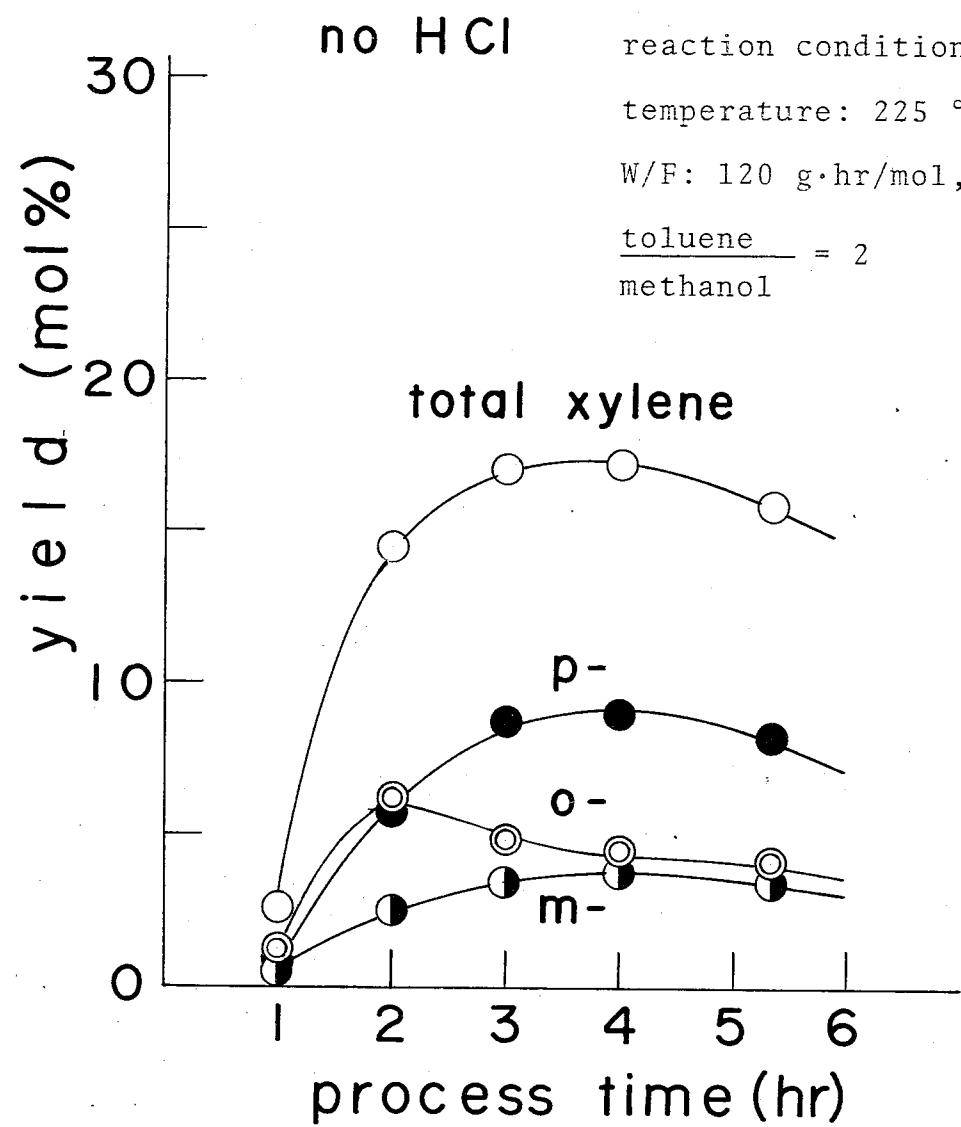


Fig. 2-24 Effect of Addition of Hydrogen Chloride on  $\text{NH}_4\text{Y}$  ( 49% )

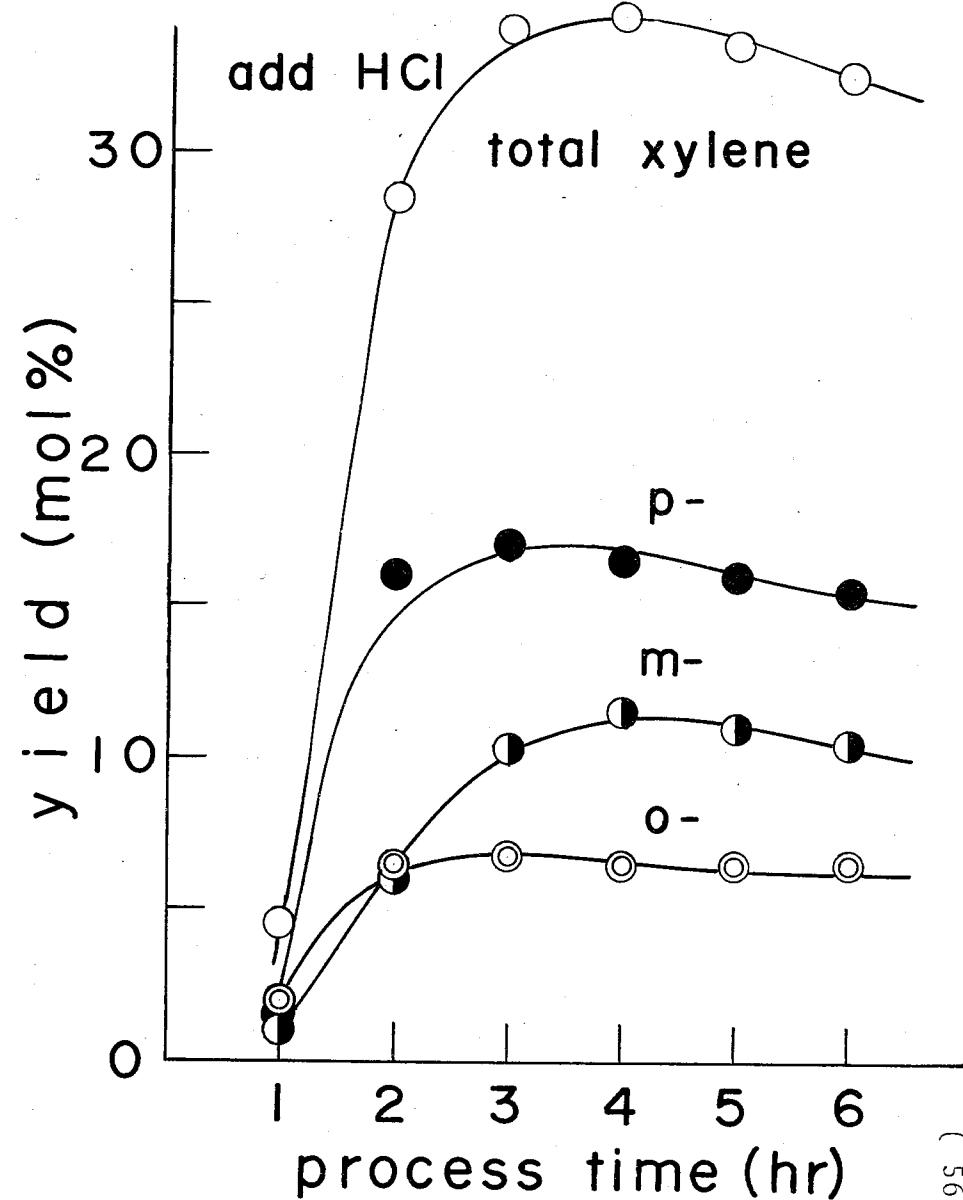
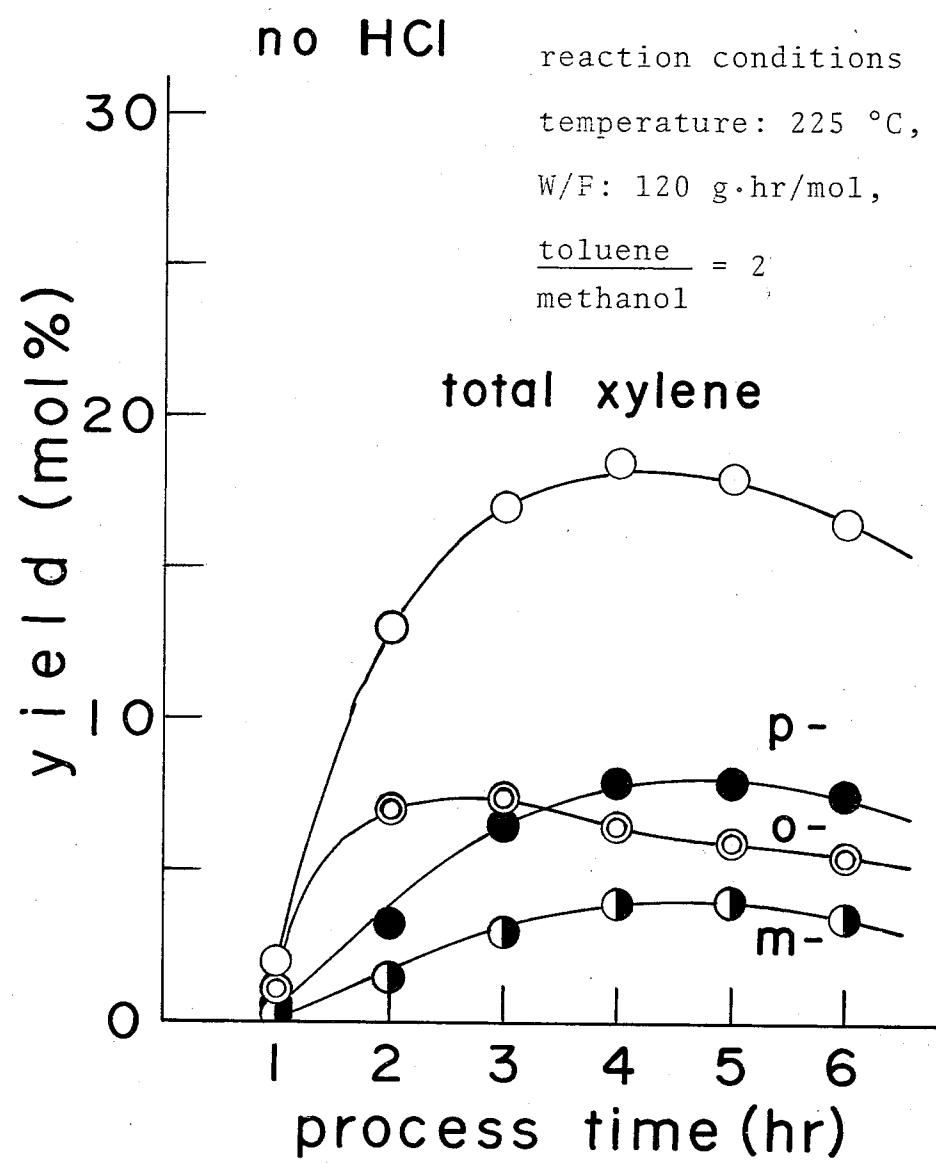


Fig. 2-25 Effect of Addition of Hydrogen Chloride on MnY

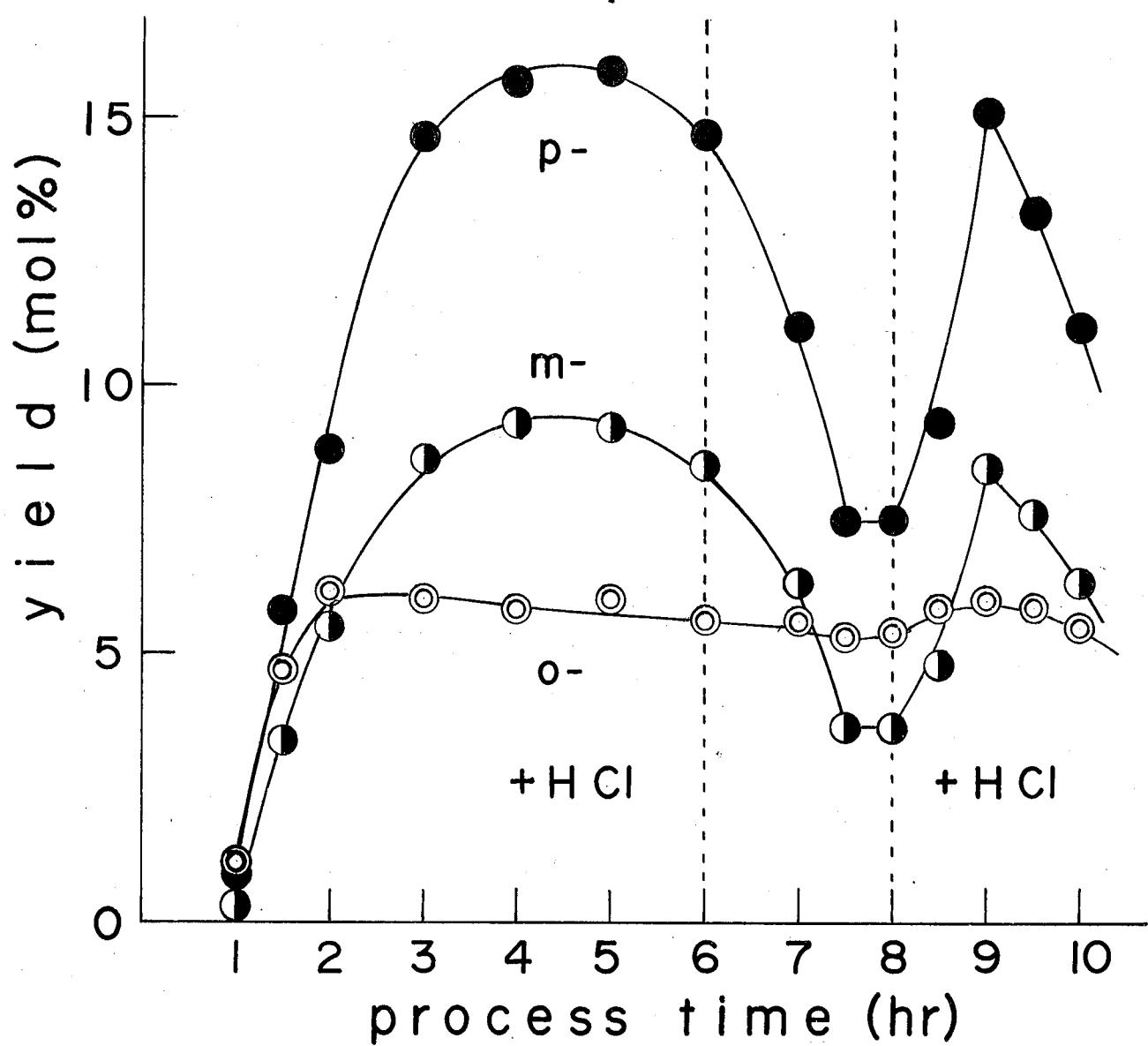


Fig. 2-26 Effect of Addition of Hydrogen Chloride on MnY reaction conditions

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

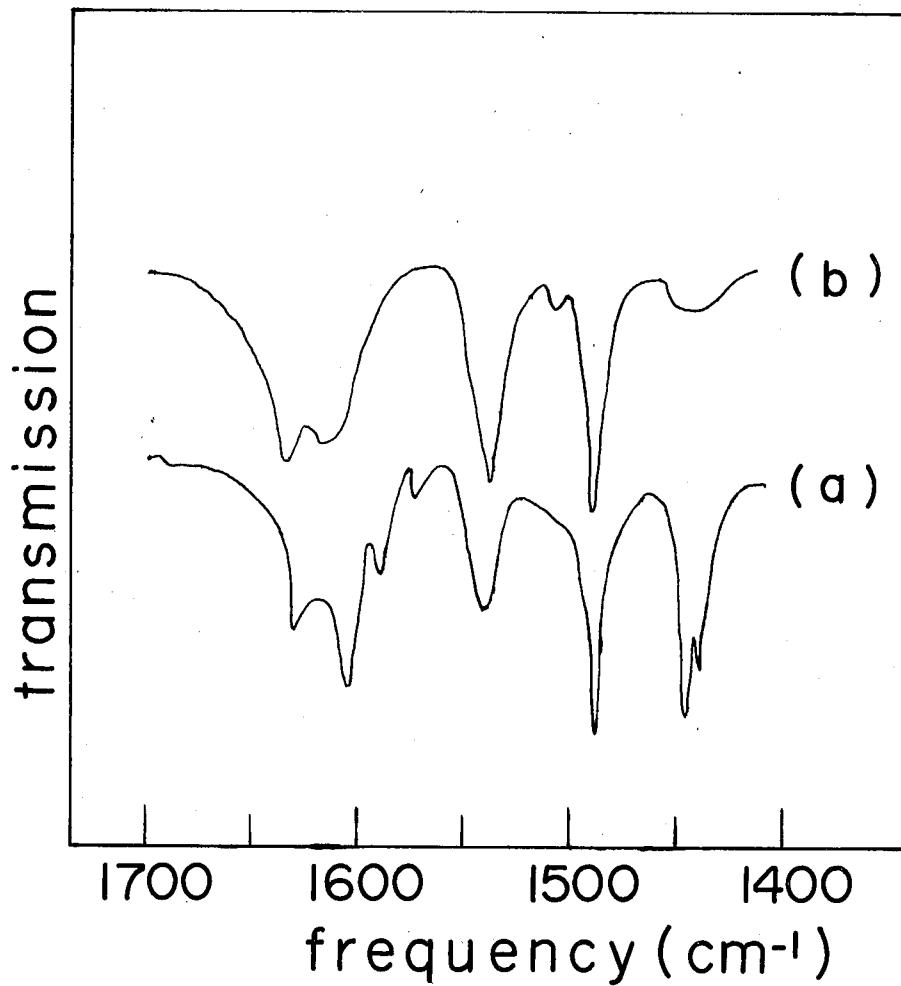


Fig. 2-27 Infrared Spectra of Pyridine Adsorbed on MnY

(a): pyridine adsorbed at 100  $^{\circ}\text{C}$  and evacuated at 200  $^{\circ}\text{C}$ ,  
(b): hydrogen chloride adsorbed on (a) at room temperature  
and evacuated at 100  $^{\circ}\text{C}$

以上のように p-キシレンの生成には ゼオライトの Bronsted 酸性が主に寄与していると認められる。そ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 Bronsted 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る、 Bronsted 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、メタノ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 変化することにより、p-キシレンあるいは o-キシレンをそれぞれ キシレン異性体中 50% 以上を占めるよう合成することができた。

イオン交換率、 $\text{NH}_4Y$  の焼成温度、塩化水素の添加量 に対す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 Bronsted 酸性が大きく寄与している。

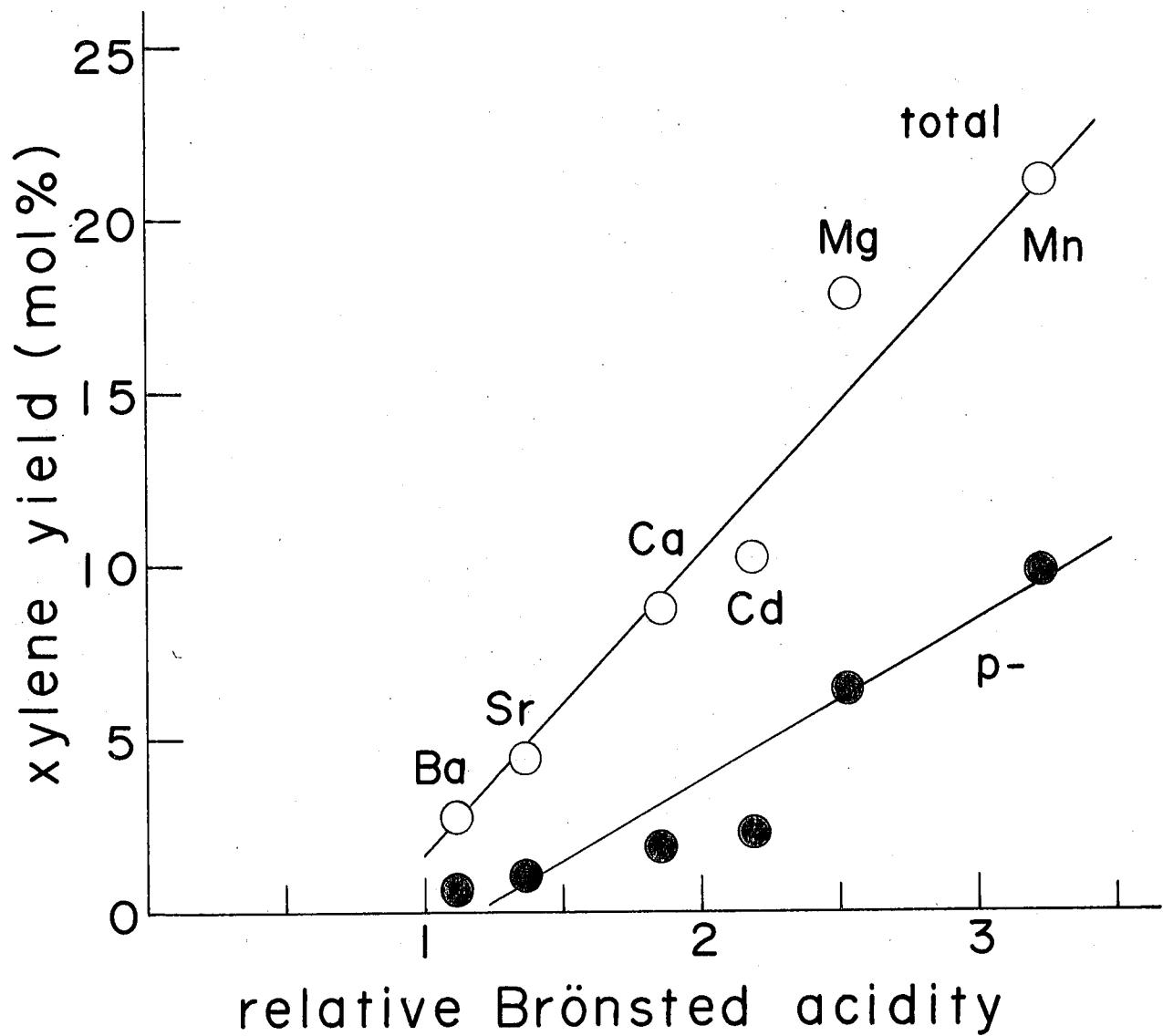


Fig. 2-28 Relation of Xylene Yield and Relative Brønsted Acidity

reaction conditions

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

toluene/methanol: 2.

合成モルデ"ナイトにおいて、金属カチオン交換モルデ"ナイトでは交換したカチオンが孔路を狭めたため、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さわめて低い。一方 Hモルデ"ナイトはトルエンのメターリ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 $= 17.17\%$ 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型セ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ことと共に、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%以上を占めます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、セ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。

そして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くば、生成するアルキルトルエンの側鎖の分子团は幾何学的に広い空間を占めようになる。このためセ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こと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ことは想われる。

$C_2 \sim C_4$  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<sup>24)</sup> 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、といふ事実から、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いとは考えにくい。*tert*-ブチルの場合には、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ないか、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。<sup>25)</sup> 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<sup>26)</sup> によるとフェノールにつれて液相回分

系で行なわれ、メタ型性体の收率は通常は少ないが、反応温度を上げたり、反応時間と長くすると次第に増加することを認めている。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たトルエンのアルキル化反応では、メターリ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、HT 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-ブロモルアレコール、イソブロモルアルコール、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ると SK-40 を調製した

HY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る分析を行なった。分析条件は、分析カラムにスクアランを塗付した内径0.25mm、長さ45mのステンレス鋼毛管カラムを使用し、分析温度110ないし120°C、入口圧0.5kg/cm<sup>2</sup>ゲージで窒素をキャリアーガスとし、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章におけると同様常圧固定床流通式反応装置を用い、窒素をキャリアーガスとして同様の手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とともに次式より計算される。

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

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どして、大部分の実験において完全に消費される。

反応条件は HY 脱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じて、基本的には W/F 120 g·hr/mol, トルエン対アルコールのモル比 2, キャリアーおよび稀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二つのアルコールでもアルキル化に伴い反応性が示さない。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、p-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あらわれている。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想われる。

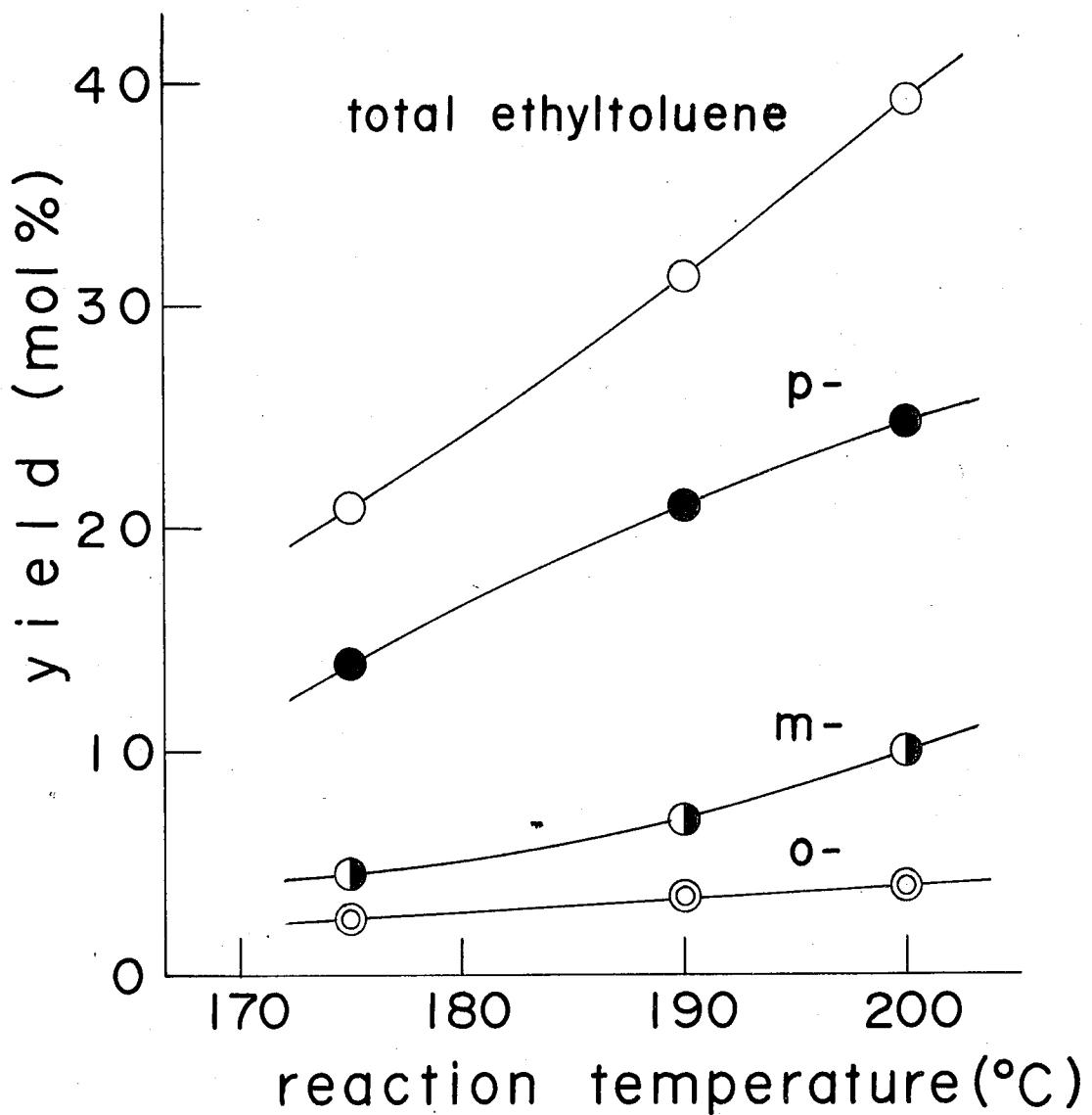


Fig. 3-1 Alkylation of Toluene with Ethyl Alcohol  
reaction conditions

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

## 3.3.2 n-オキシイソプロピルアルコールによるアルキル化反応

n-オキシイソプロピルアルコールの「すみれ」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る、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 オキシ3-3 とそれと示す。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が、その差は小さい。以上のとおり、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  $\text{Pr}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  カルボニウムイオンになり、これは直ちにより安定な  $\text{sec}-\text{Pr}^+\text{CH}_2\text{CH}_3$  カルボニウムイオンへと電気化し、これが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  $140^\circ\text{C}$  という位の反応温度において、未反応のn-プロピルアルコールの存在が認められたが、一方イソプロピルアルコールは完全に消費されていなかった。事実は、両アルコールの間に下カルボニウムイオンを生成する段階で、反応性に相違があることを示している。しかし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

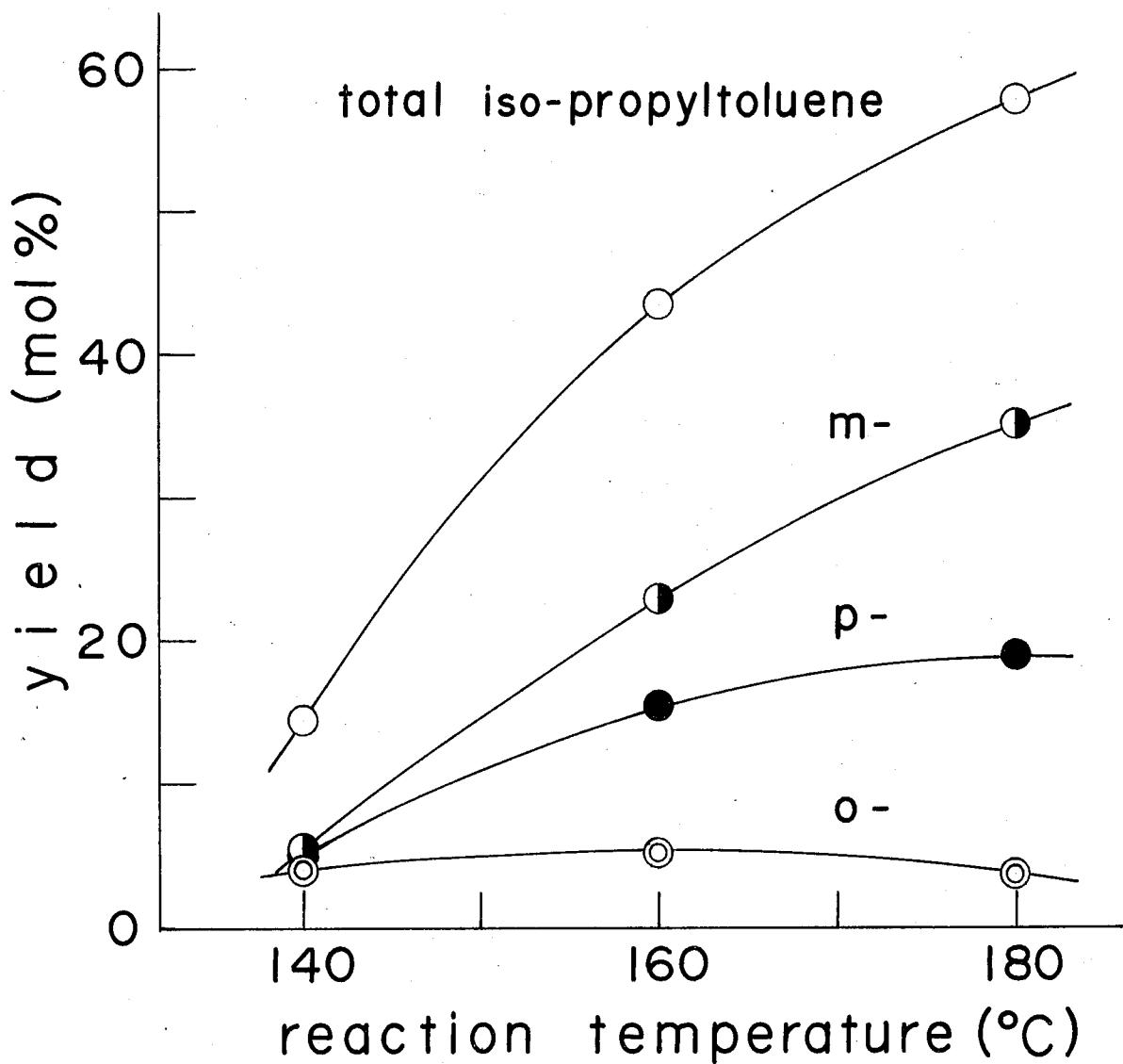


Fig. 3-2 Alkylation of Toluene with n-Propyl Alcohol  
reaction conditions

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

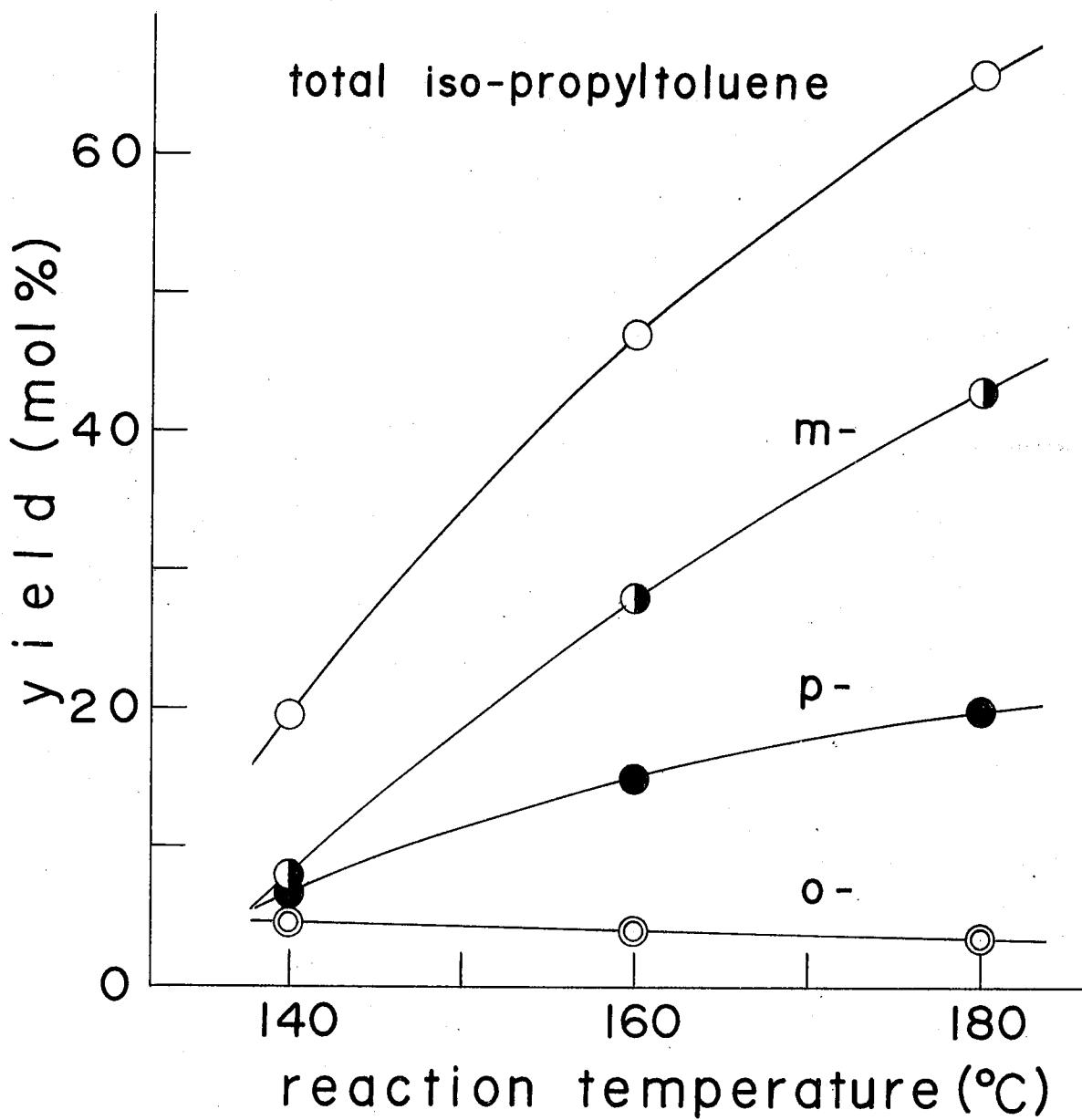


Fig. 3-3 Alkylation of Toluene with iso-Propyl Alcohol  
reaction conditions

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

影響するものと想われる。

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團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  
想われる。

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%以上の収率を示す。

### 3.3.3 n- および sec- プ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- プチル  
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- プチルトルエンであり、n- プチルトルエンは生成  
しない。反応温度による sec- プ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- プチルアル  
コールの方が n- プ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 プチルアルコールのアルキル化の反応性

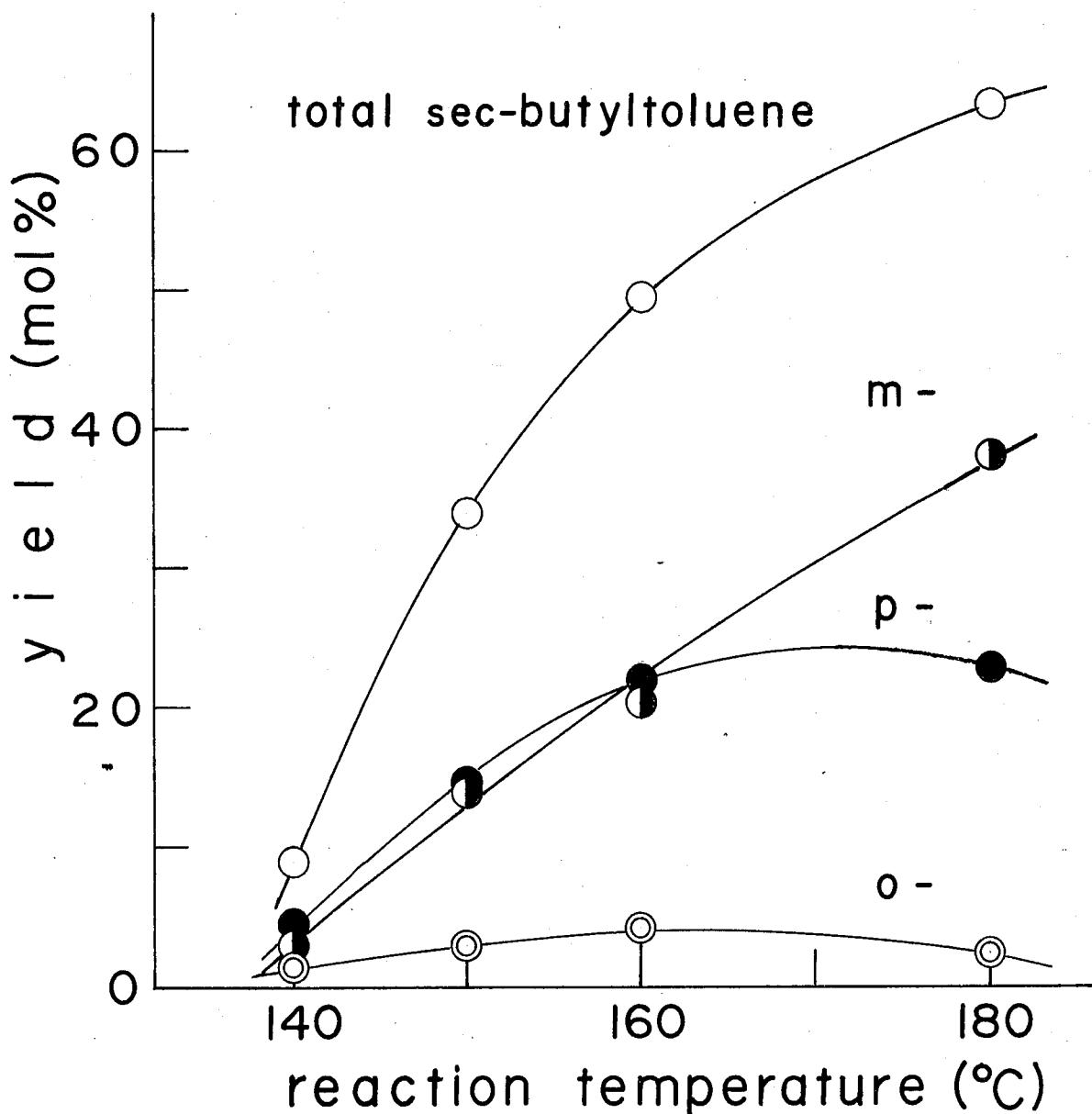


Fig. 3-4 Alkylation of Toluene with n-Butyl Alcohol  
reaction conditions

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

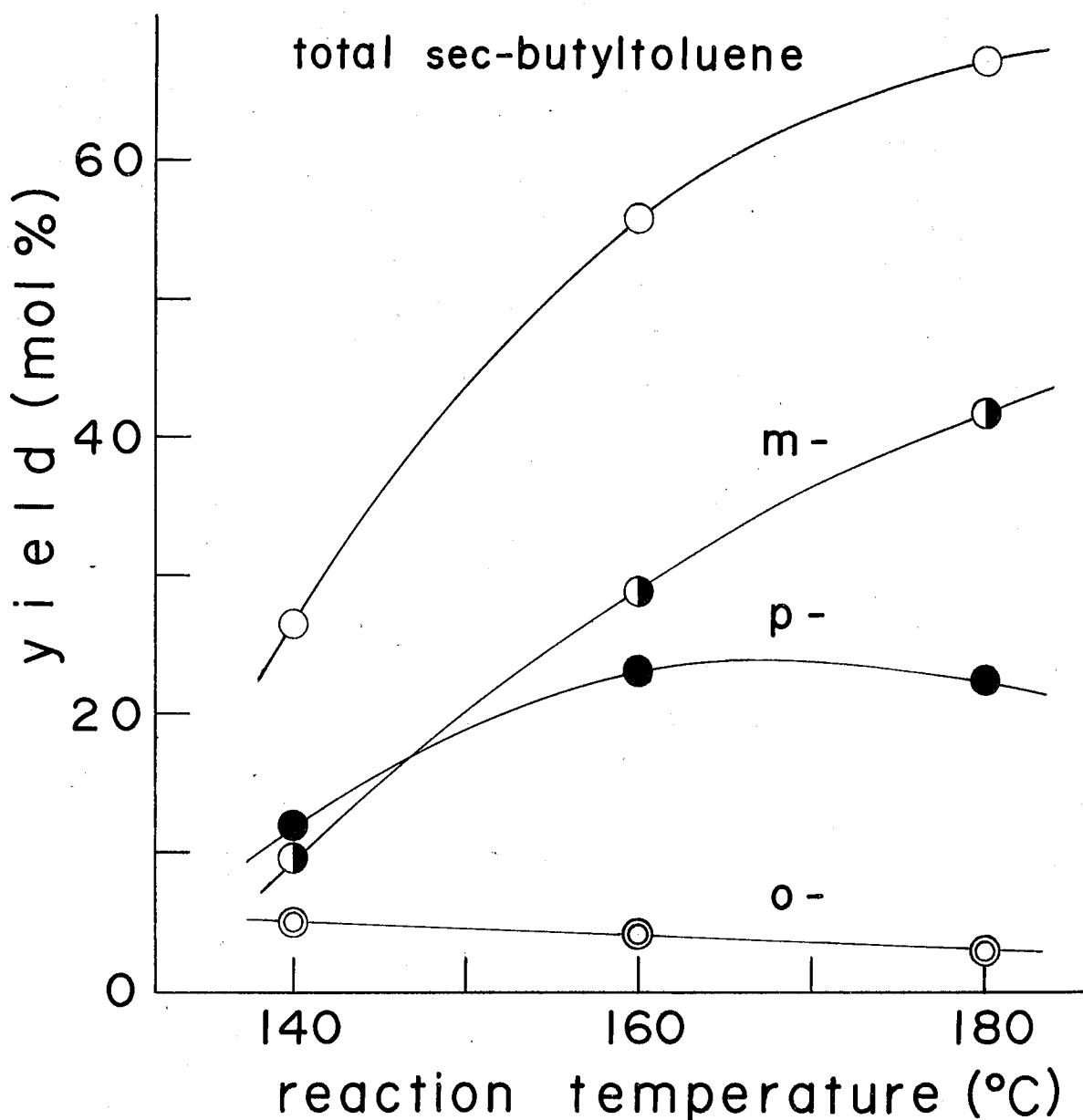


Fig. 3-5 Alkylation of Toluene with sec-Butyl Alcohol

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し、差は小さく、  
かすかに大きいにすぎない。しかしながら 各異性体ごとの収  
率では明らかに相違が見られる。すなわち sec-ブチルアルコールの場合には 反応温度  $140^{\circ}\text{C}$  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。而して  $180^{\circ}\text{C}$  では メタ異性体収率の  
急激な増加にくらべて、パラおよびオルト異性体収率はむ  
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 位の反応温度では遅  
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ブチ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ブチ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  
エンとイソブチ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。

HT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通過後低下している。  
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

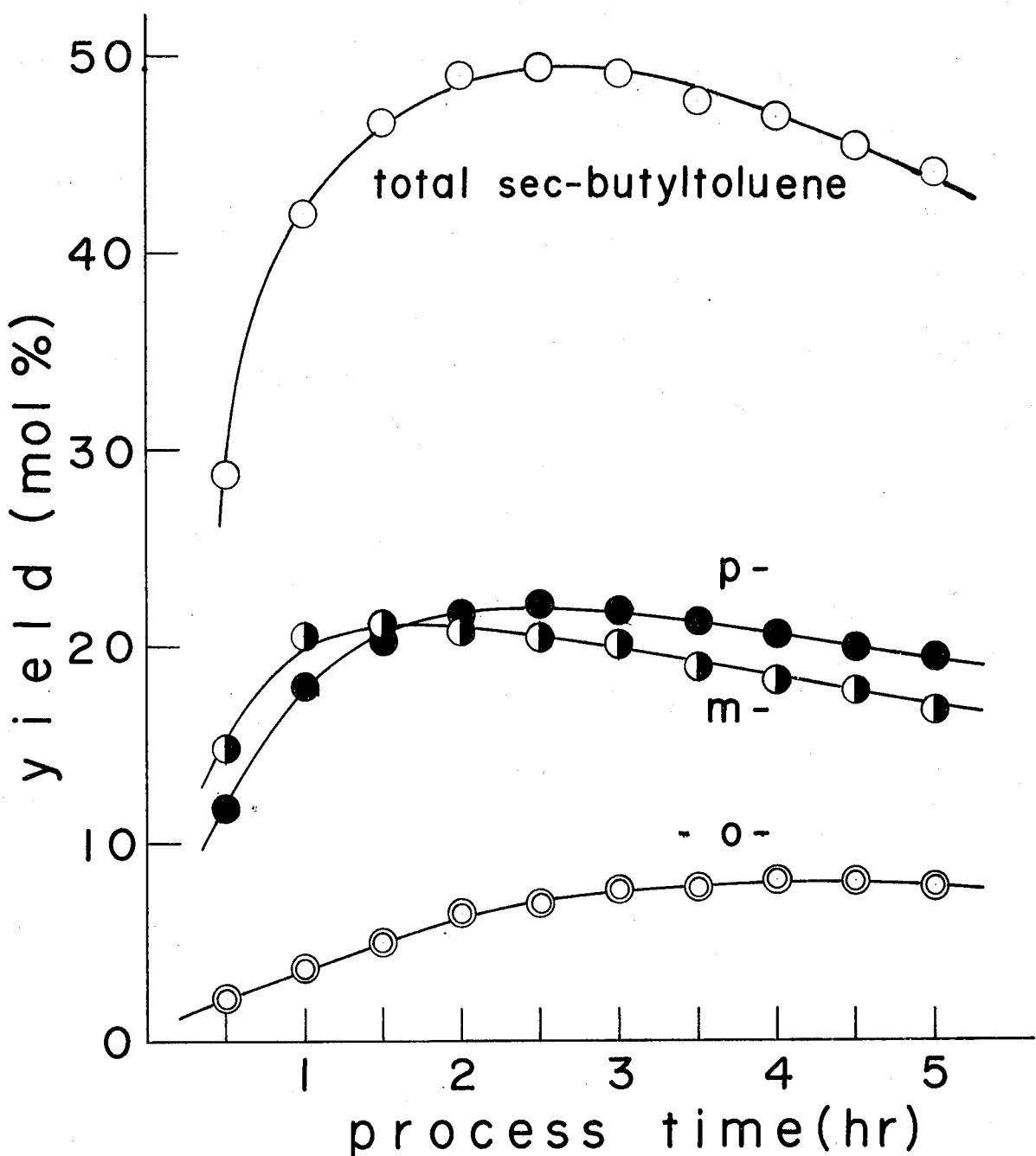


Fig. 3-6 Activity Change with Process Time in the Alkylation of Toluene with n-Butyl Alcohol

reaction conditions

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

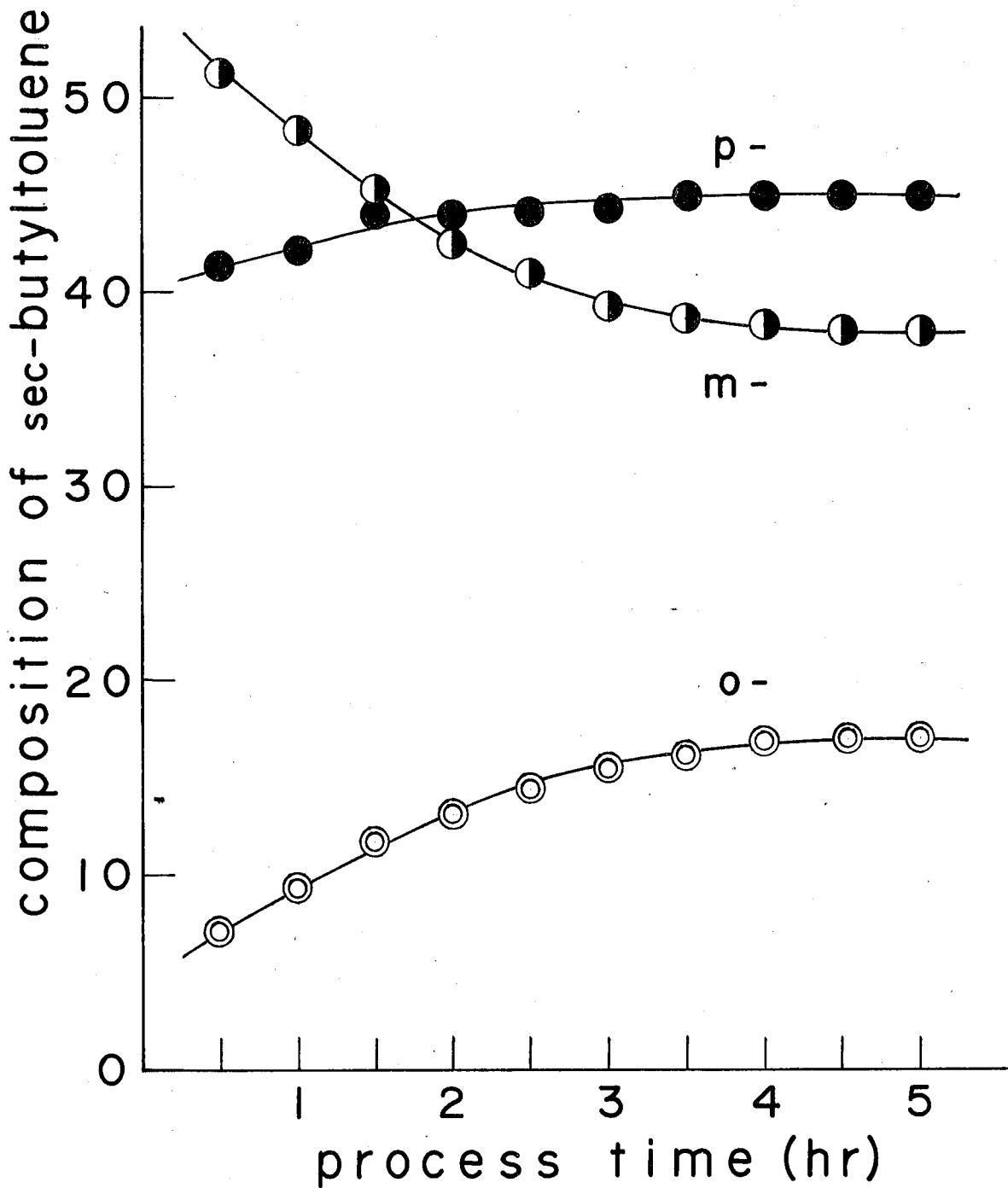


Fig. 3-7 Activity Change with Process Time in the  
Alkylation of Toluene with n-Butyl Alcohol  
reaction conditions

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)とは違うとした。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多了反応条件(W/F)を採用する。その結果<sup>2</sup>ロヒルトルエンは<sup>2</sup>チルトルエンに比較して、はるかに小さな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。側鎖のカルボニルイオンの安定性に依存するとされるアルキルトルエンの全収率が、<sup>2</sup>チルトルエンの場合には<sup>2</sup>ロヒルトルエンよりもむしろ多い。これは<sup>2</sup>チルトルエンと<sup>2</sup>ロヒ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ルイオンとの安定性<sup>2</sup>も、側鎖の分子团とセオライト細孔との幾何学的障害が<sup>2</sup>チル基の方が<sup>2</sup>ロヒル基よりも大きいことによって生じたものであることを示している。

### 3.3.4 イソ-アキビ<sup>2</sup>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<sup>2</sup>チルトルエンのみ、イソ<sup>2</sup>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<sup>2</sup>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-アキビ<sup>2</sup>チルアルコールの場合には、反応温度を上げると<sup>2</sup>チ

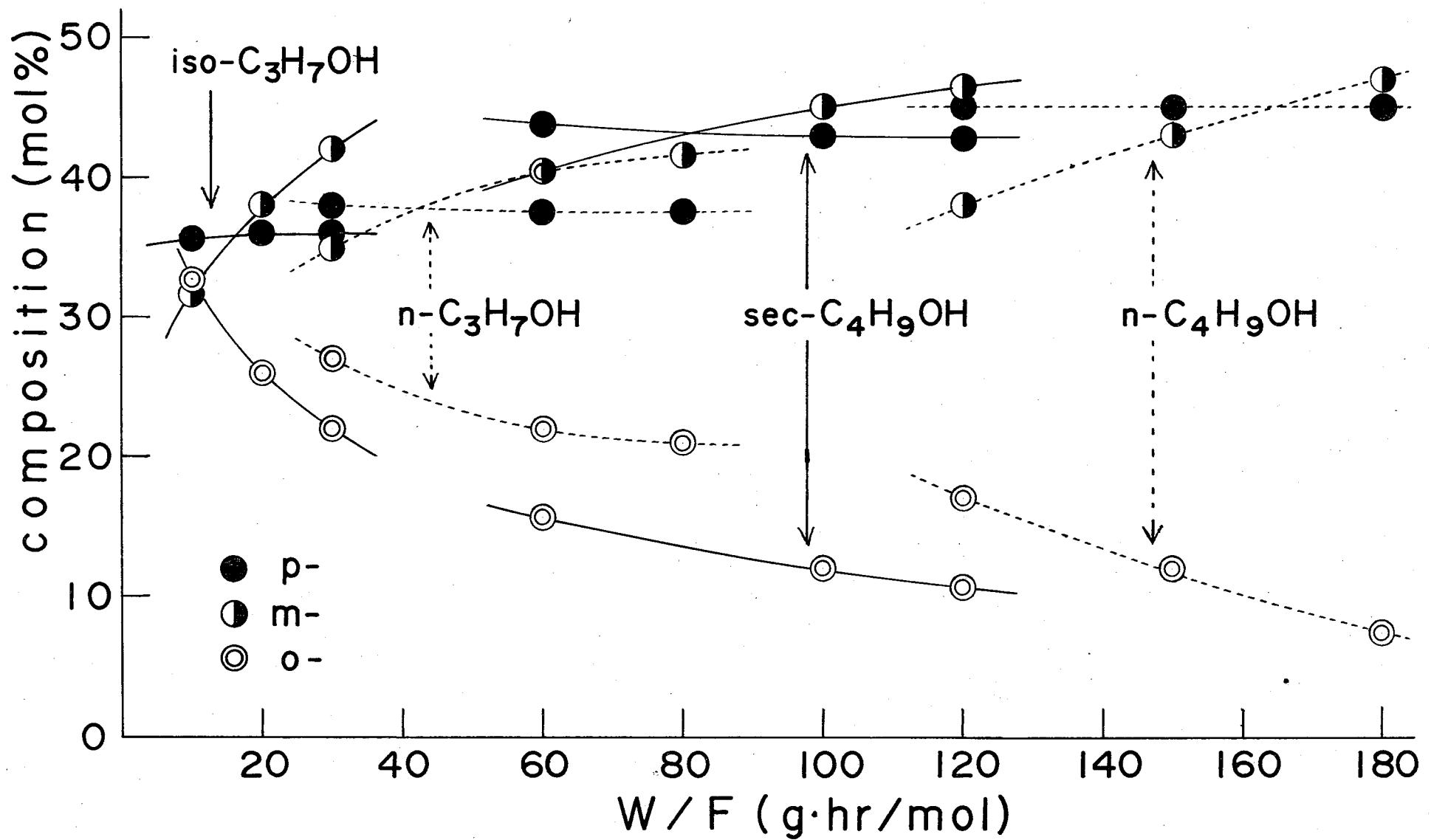


Fig. 3-8 Effect of Contact Time on Composition of Alkyltoluene Isomers

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

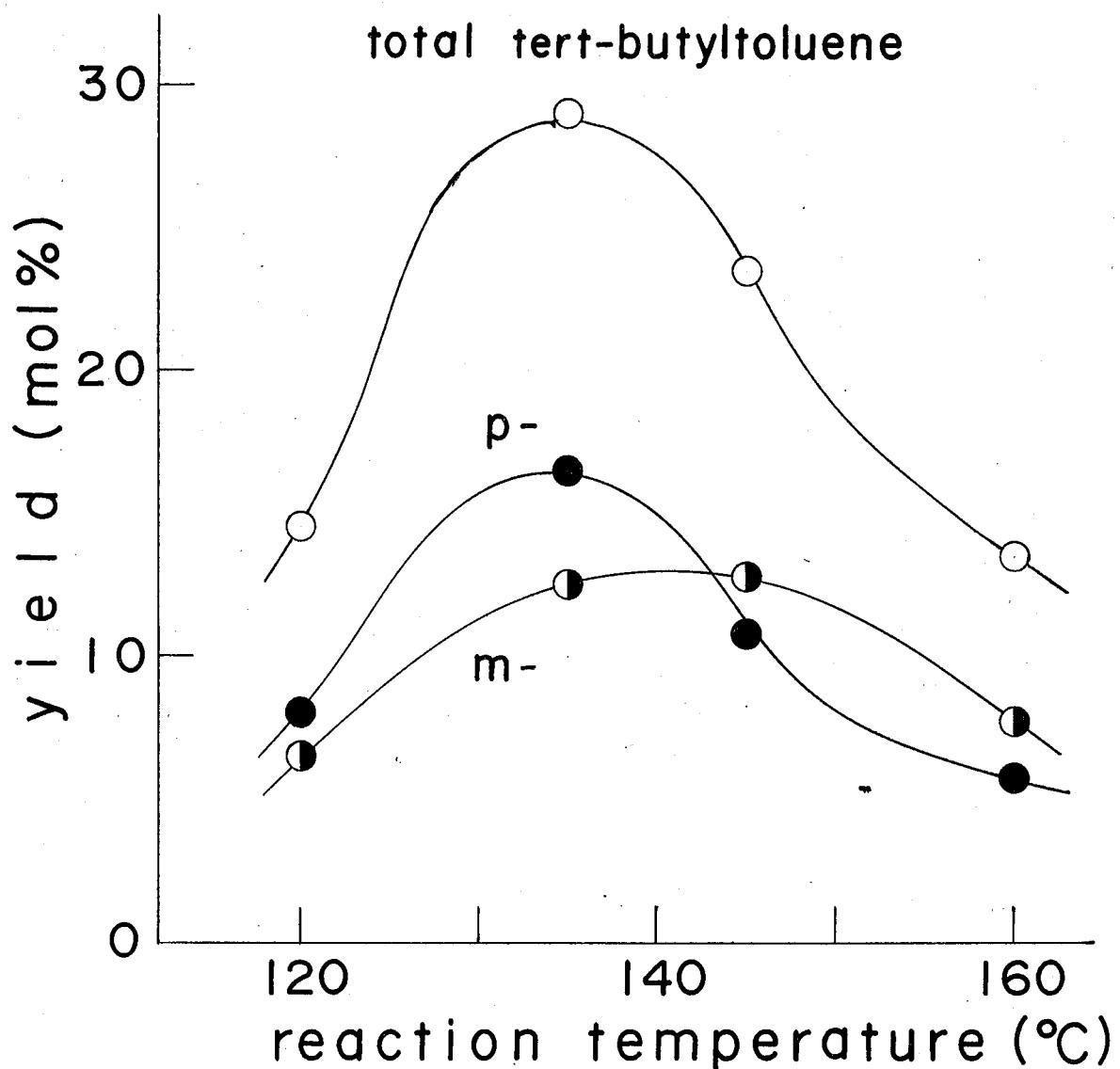


Fig. 3-9 Alkylation of Toluene with iso-Butyl Alcohol  
reaction conditions

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

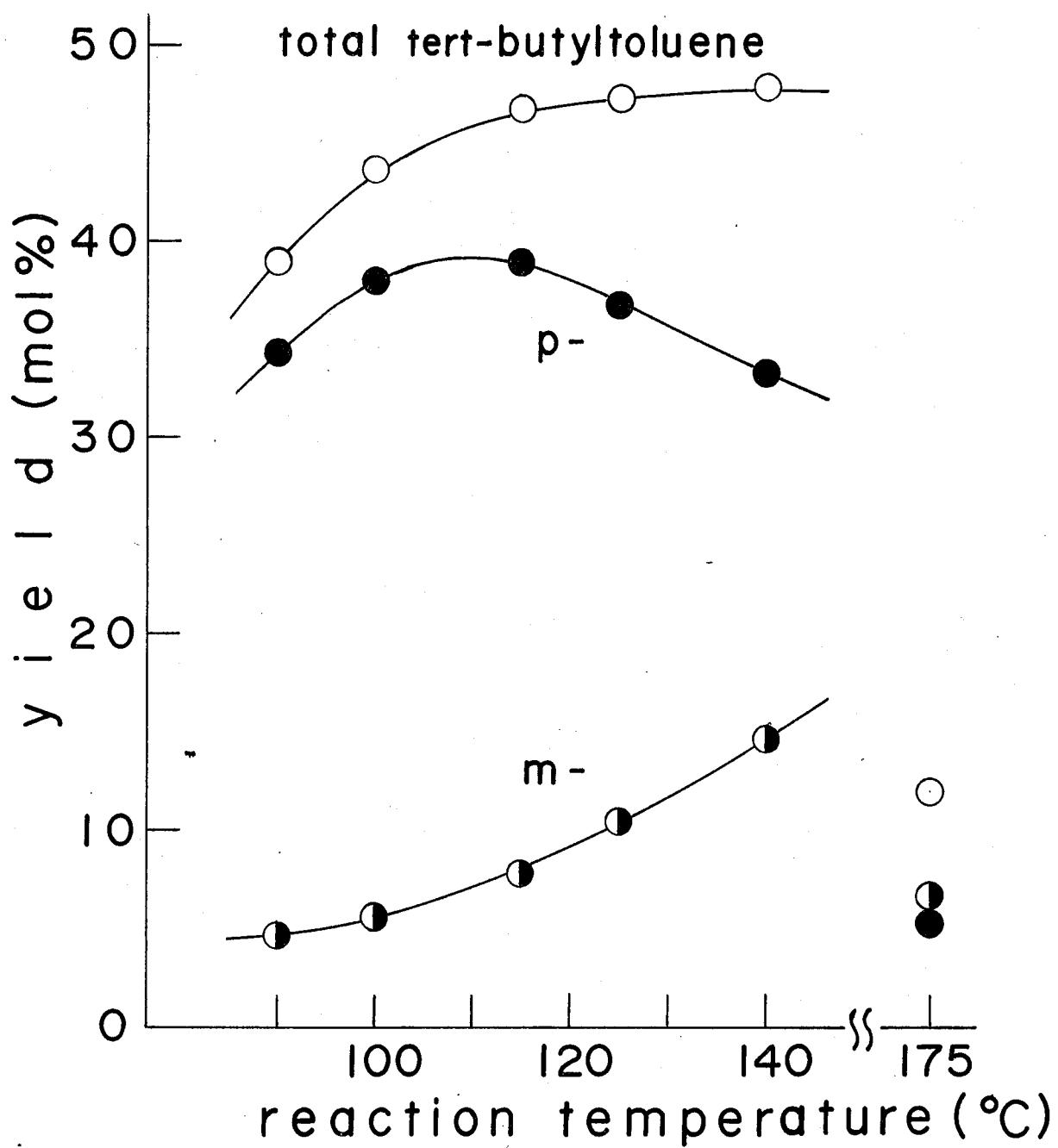


Fig. 3-10 Alkylation of Toluene with tert-Butyl Alcohol  
reaction conditions

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

ルトルエンの収率は遂に減少してしまつ。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つためと思われる。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 位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  $120^{\circ}\text{C}$  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  $90^{\circ}\text{C}$  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  $90^{\circ}\text{C}$  という反応条件のトルエンあたり *tert*-ブチルアルコールの沸点以下の反応温度でメチル化反応が進行し、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異性化也非常に少ないため、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ける、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 エチル < n-ブロヒル < n-ブチル < イソブロヒル < sec-ブチル < イソブチル < tert-ブチル の順となり、カルボニウムイオン機構より予想される pri- < sec- < tert- の順序とは イソブチルの位置が異なっている。しかしながら C<sub>3</sub> 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その安定な形へと異性化することが考えられ、事実 n-ブロヒルおよび n-ブチルアルコールはイソブロヒルおよび sec-ブチルアルコールとそれそれ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 tert- カルボニウムイオンへと異性化するために、tert-ブチル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 アルキル化剤であるアルコールの 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-ブチル基ではオルト電性体は生成アルキルトルエン中に認められず。

酸性触媒による芳香族のアルキル化反応の場合、このアルキル化反応と生成アルキル芳香族の異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される。しかしながらゼオライト触媒の場合には、異性化反応

にあつて側鎖アルキル基とセオライト細孔との幾何学的障害といふ因子を考へなければならぬ。すなはち幾何学的に大きさ側鎖アルキル基は、置換化活性がアルキル化活性に比較して非常に小さくなつた。特に *tert*-ブチルアルコールの場合には、*tert*-ブチルトルエン全収率が 39% といひ高い値にもかかわらず、生成したアルキルトルエンの置換化反応は抑制されて、p-置換体の組成は 90% と、高い選択性を保持してゐる。

## 第4章 ホルムアルデヒドおよびメタ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する<sup>27, 28)</sup>と共役ジオレフィンが生成し、我々はこの反応が、適度な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セロ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ったが、固体酸性を有する多価カチオンおよび  $\text{H}^+$  交換セロライトでは、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。<sup>29)</sup> Sidorenko らは、メタールによるトルエンのアルキル化反応において、アルカリ金属交換セロ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くと報告している。ホルムアルデヒドによるトルエンのアルキル化反応に、アルカリ金属交換セロ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

が非常に選択性に進行し、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、オ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ロライトの触媒作用について考察した。またこのようにオ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、一段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そのまま使用した。オルムアルデヒドは市販パラオルムアルデヒドを純水中に煮沸溶解し、所定濃度に調整した水溶液を通常用いた。オルムアルデヒド水溶液濃度は亜硫酸リータ法<sup>31)</sup>により測定した。オルムアルデヒドは一の供給源である  $\alpha$ -ポリオキシメチレンは、パラオ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殿させた Staudinger の方法<sup>32)</sup>で調製し、五酸化リンを入れたデシケーター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 / アルミニウム比 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って調製した。なお SK-40 および 13X はそれと/or NaY および NaX セオライトであるが、不純物として多価カチオンを少々含んでおり、そのカチオンによってわずかに固体酸性を示す。このため SK-40 および 13X を 1N の酢酸ナトリウム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。以後酢酸ナトリウムでイオン交換を行った SK-40 および 13X をそれと/or 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つた。

#### 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、オルムアルデヒドによるアルキル化反応の場合には、反応管の前にオルムアルデヒド発生装置(図4-1)を接続した。オ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、パラオルムアルデヒドへの重合を防止するために、溶液を加熱

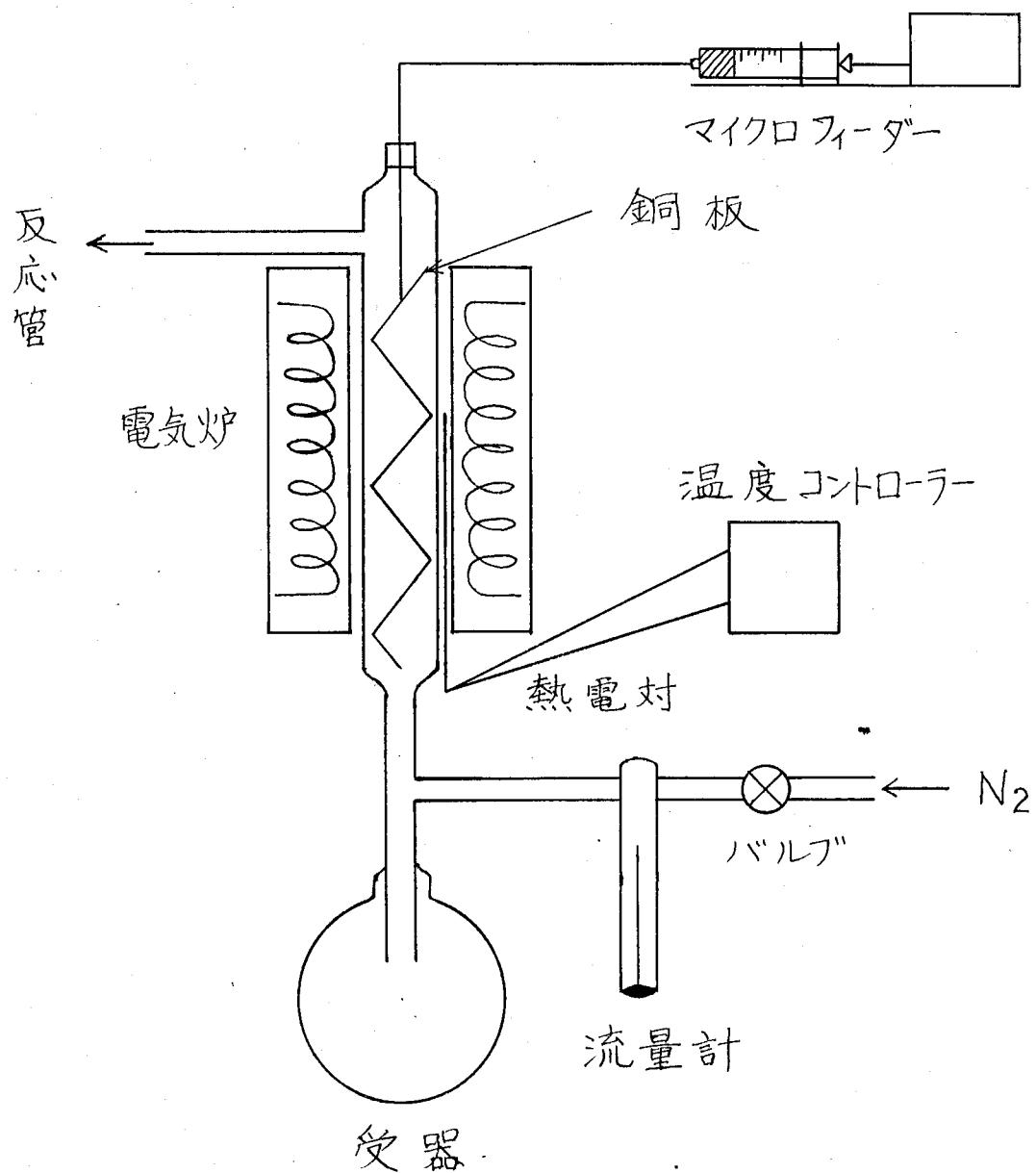


Fig. 4-1 Formaldehyde Generator

しきれは" 等うない。水を反応系に加えない場合には、良く乾燥したオルムアルテ"ヒド"の重合物の一種であるメ-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  $150^{\circ}\text{C}$  に加热したオルムアルテ"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オルムアルテ"ヒド"を発生させた。発生したオルムアルテ"ヒド"を発生管下部から導入した窒素ガスにより  $100^{\circ}\text{C}$  に保温された導管を通じて反応管へと導く。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が混合、予熱を行なう。メタ-ルにはアルキル化の場合には第二章と全く同様の操作により反応を行なつた。すなわち触媒は全て反応開始前に反応管中の窒素気流中  $500^{\circ}\text{C}$ , 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二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  $500^{\circ}\text{C}$  で1時間焼成脱気し、 $100^{\circ}\text{C}$  の  $15\text{ torr}$  のピリジン蒸気に30分間曝す。次に  $200^{\circ}\text{C}$  で1時間脱気し、今度は室温の  $20\text{ torr}$  の水蒸気に30分間曝した後最後に  $200^{\circ}\text{C}$  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は、特にオ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、ステ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オ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な定義する。

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

なお、アルキル化反応に使われる以外のオ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  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  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  $\text{KX}$  および  $\text{RbX}$  セオライトを触媒として、オ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ける反応条件の影響を検討した。

##### a) 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オ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

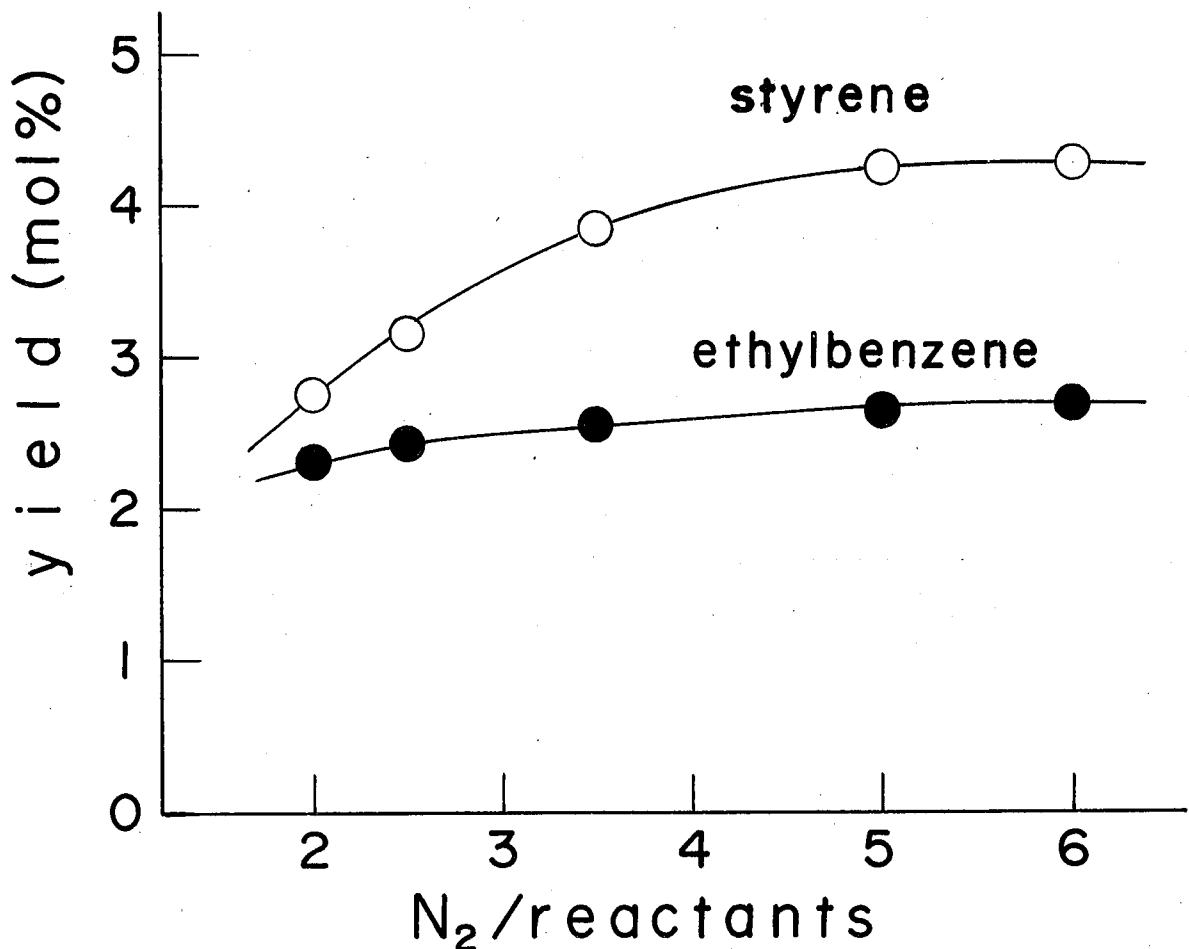


Fig. 4-2 Effect of Carrier Gas in the Alkylation of Toluene with Formaldehyde

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）-ルートベンゼンセニ核へのアルキル化反応の場合と同様、窒素を原料の5倍モル以上になると、ステ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オルムアルデヒドおよびメタ）-ルートアルキル化剤に用いた場合についてそれより図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。すなわちステ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たため、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。ステレンとエチルベンゼン収率の合計はオルムアルデヒドの場合でW/F = 25 g·hr/mol以上、メタ）-ルートの場合でW/F = 50 g·hr/mol以上でそれよりほぼ一定となり、より大きな接触時間では、

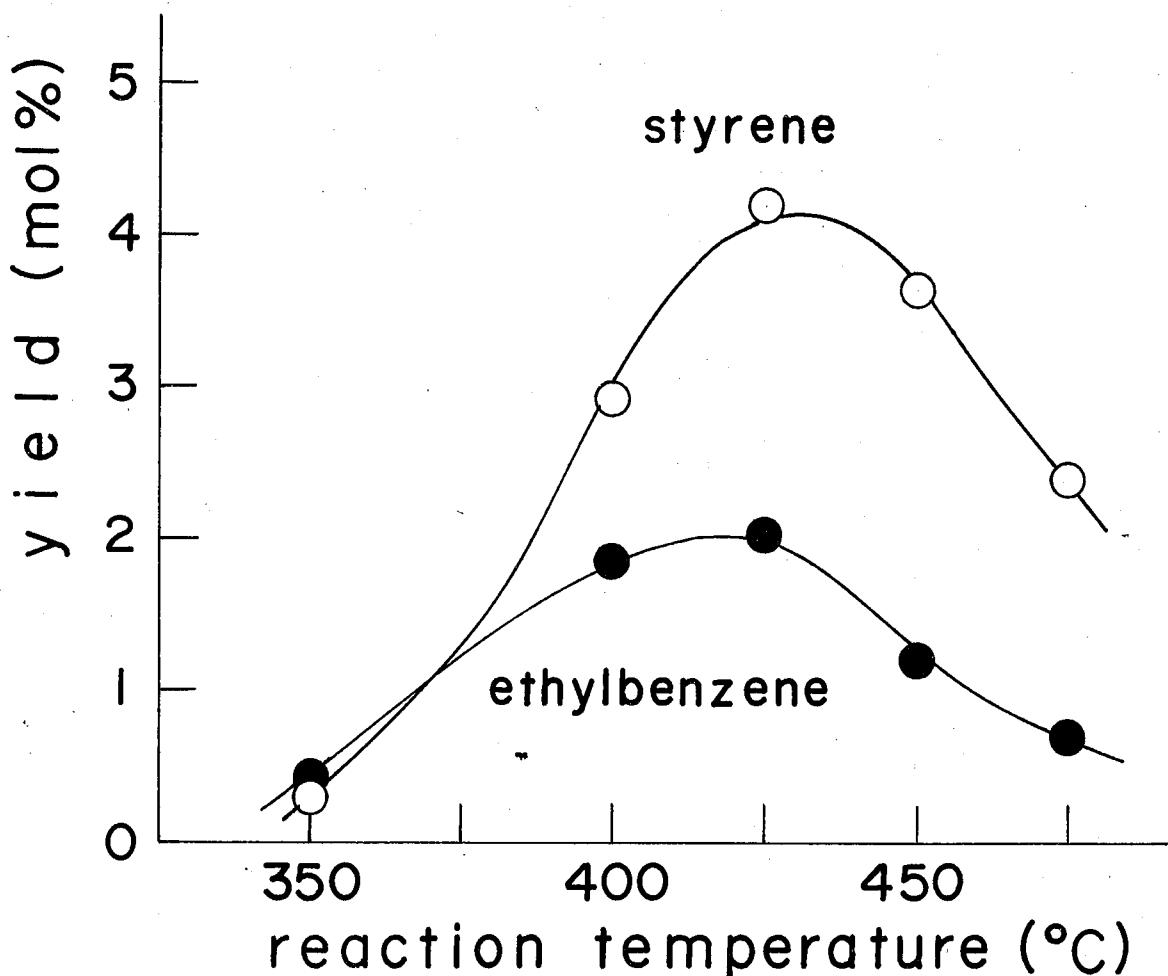


Fig. 4-3 Effect of Reaction Temperature in the Alkylation of Toluene with Formaldehyde

reaction conditions

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

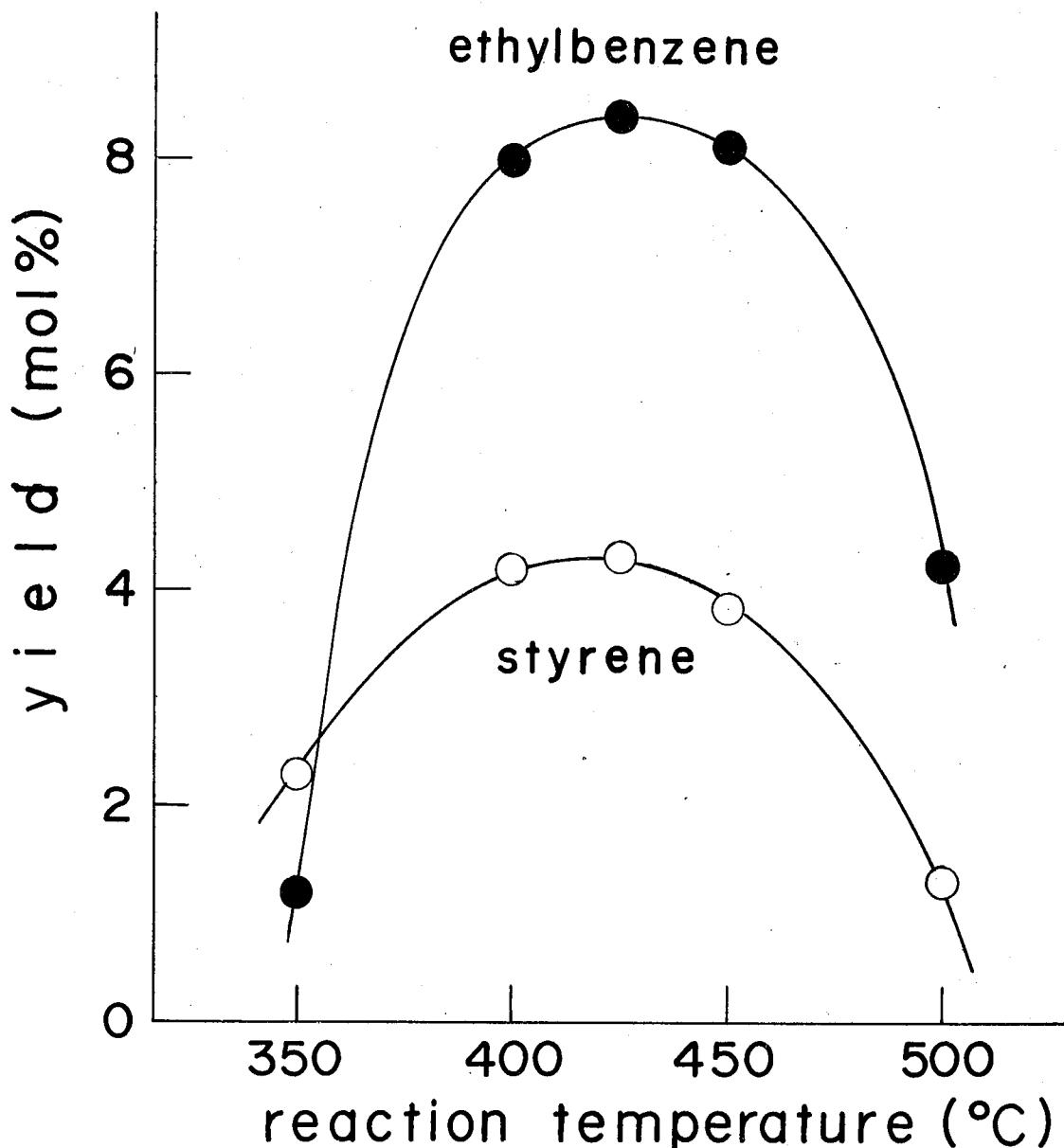


Fig. 4-4 Effect of Reaction Temperature in the Alkylation of Toluene with Methanol

reaction conditions

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

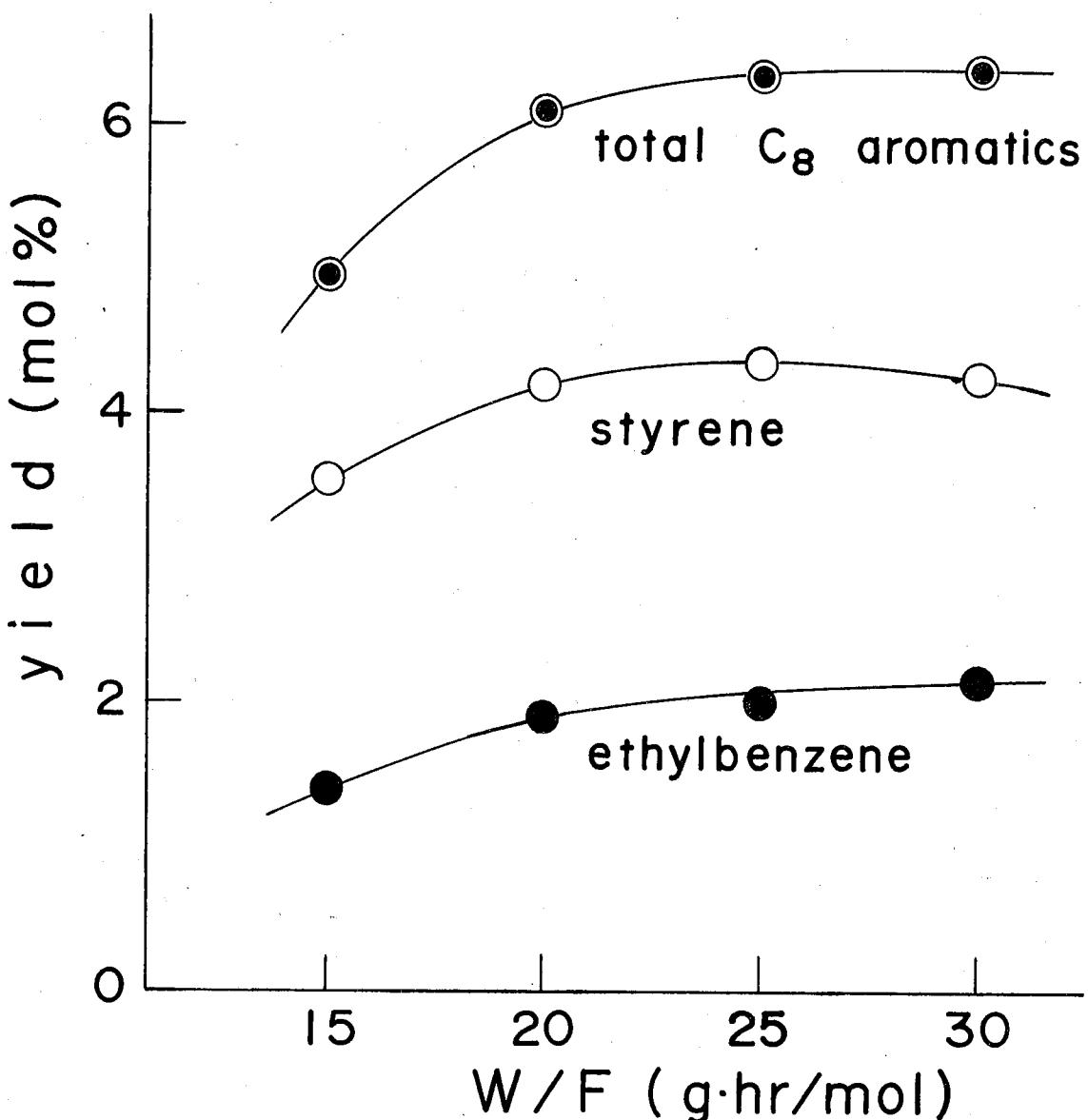


Fig. 4-5 Effect of Contact Time in the Alkylation of Toluene with Formaldehyde

reaction conditions

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

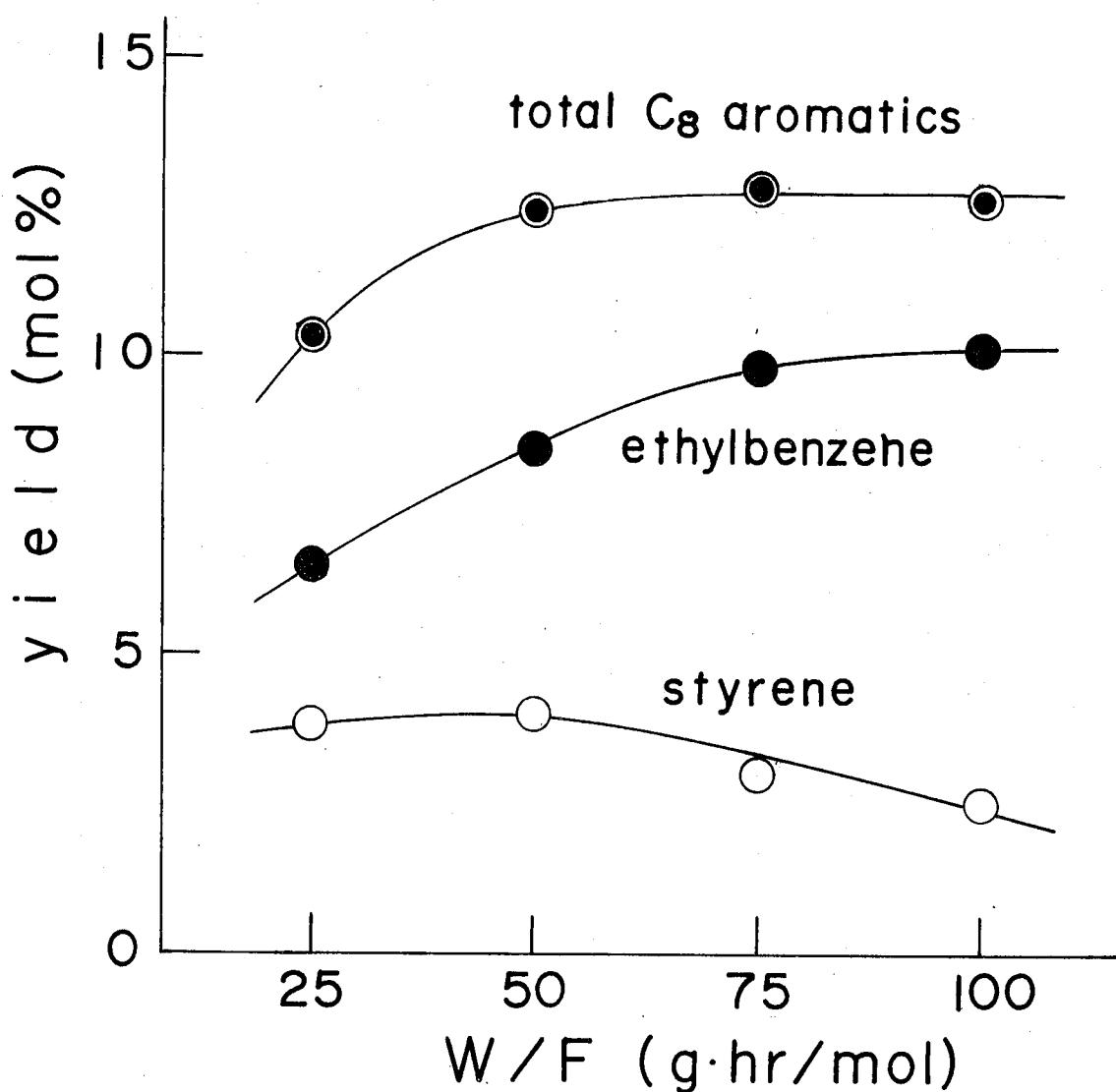


Fig. 4-6 Effect of Contact Time in the Alkylation of Toluene with Methanol

reaction conditions

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

触媒活性の経時変化における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うために、ある量以上の触媒は同時にアルキル化反応に有效地に使用されないためである。しかししながらスチレンの収率はホルムアルデヒドの場合  $W/F = 25$  の場合  $W/F = 25$  で、メタールの場合  $W/F = 50$  で最大となる。これに対して、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。トルエン過剰にすぎない限りは、こ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すぎるとスチレンおよびエチルベンゼン収率は増加する。ただし水を反応系内に導入

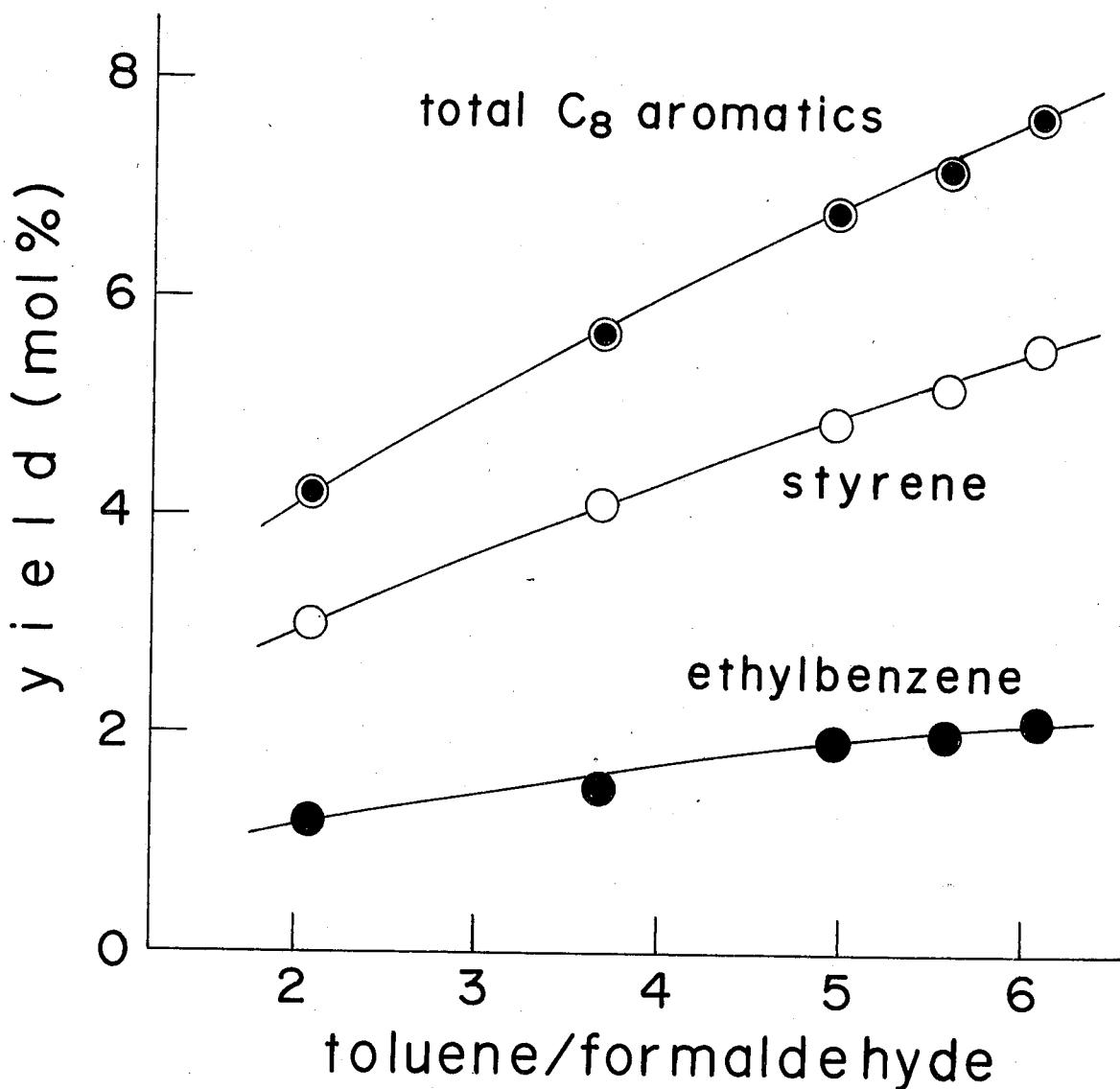


Fig. 4-7 Effect of Molar Ratio of Reactants in the Alkylation of Toluene with Formaldehyde  
reaction conditions

catalyst: KX, temperature: 425 °C, W/F: 25 g·hr/mol,  
HCHOaq concentration: 20 wt%.

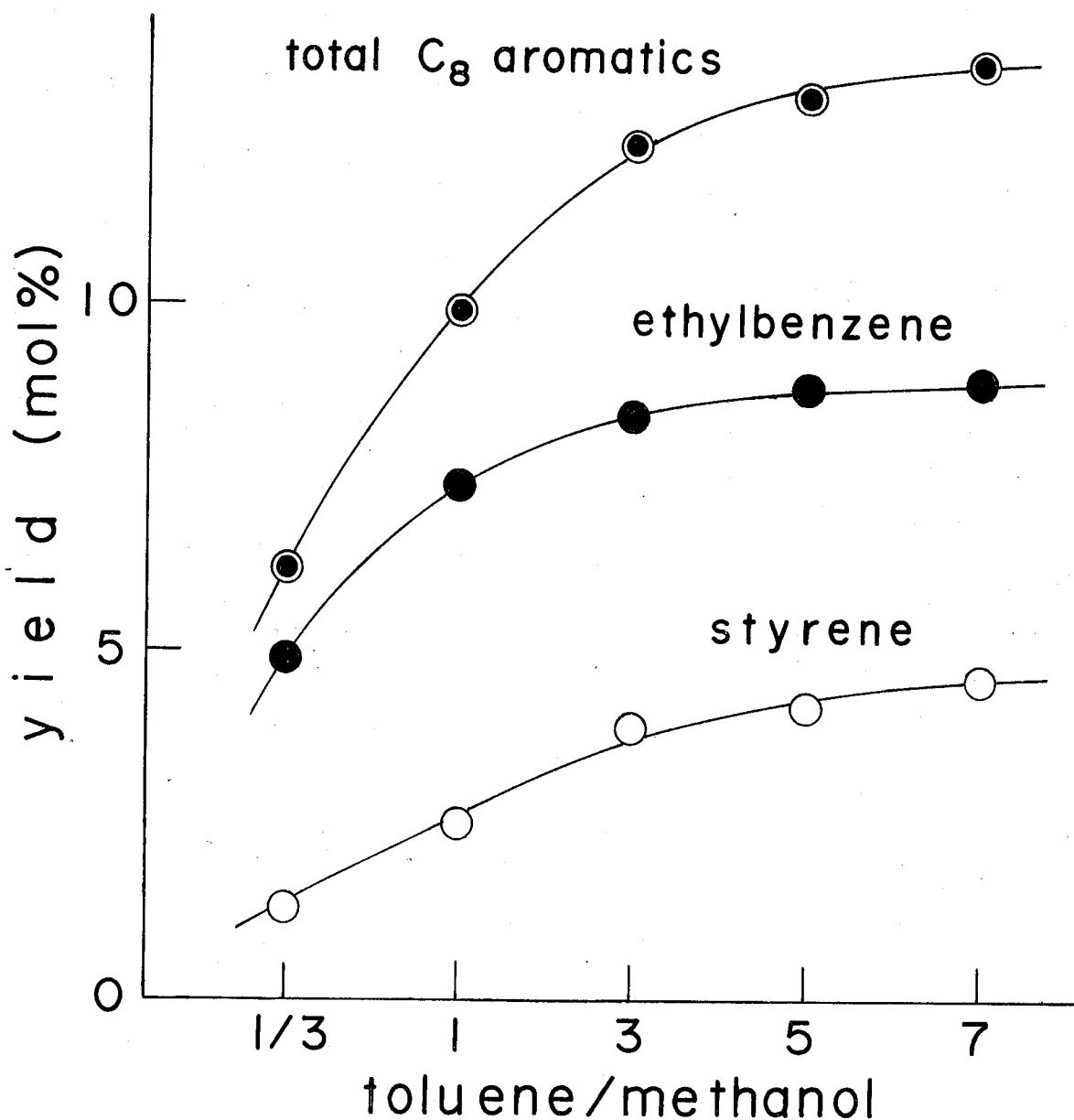


Fig. 4-8 Effect of Molar Ratio of Reactants in the Alkylation of Toluene with Methanol

reaction conditions

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

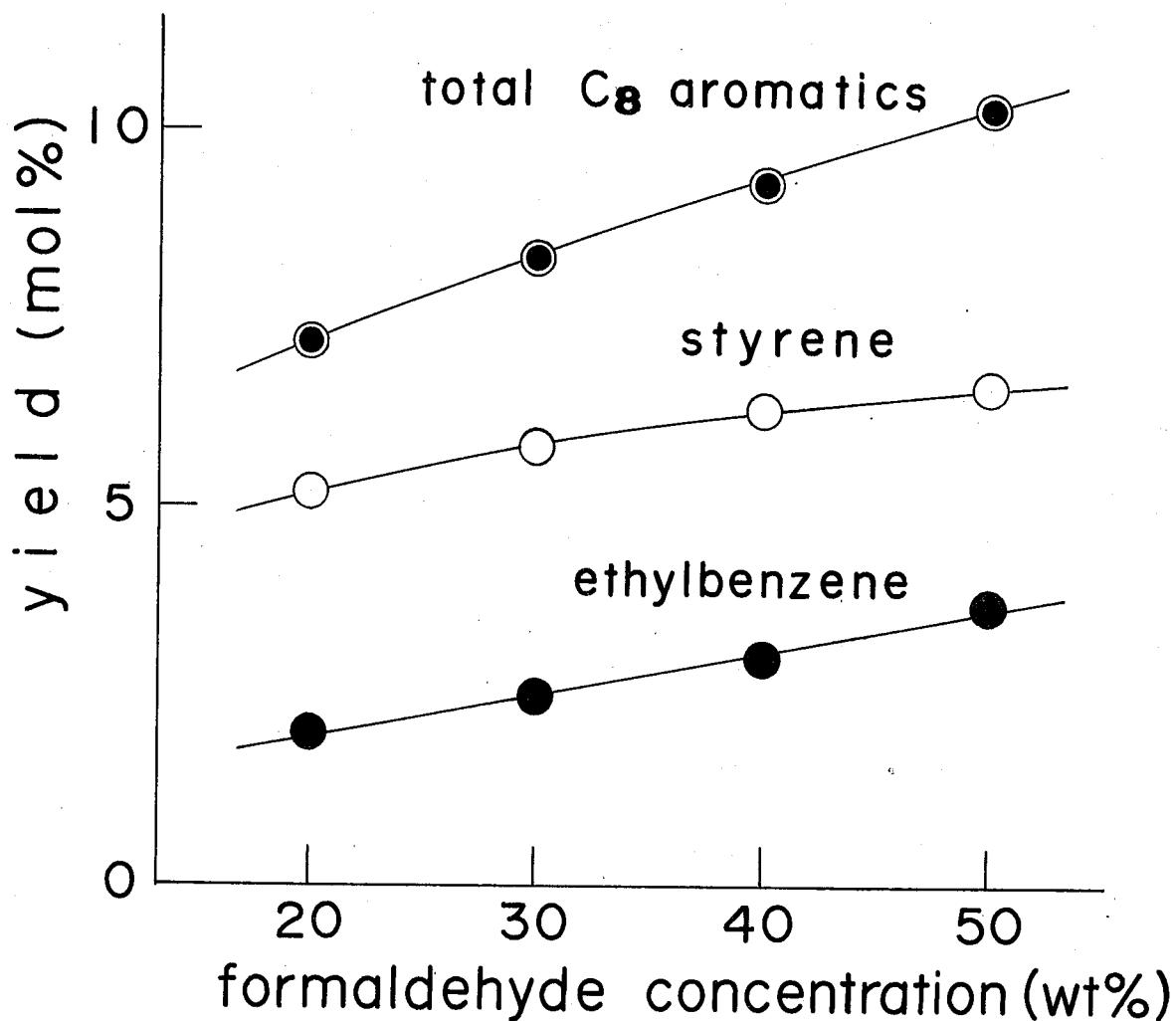


Fig. 4-9 Effect of Concentration of Formaldehyde in the Aqueous Solution

reaction conditions

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

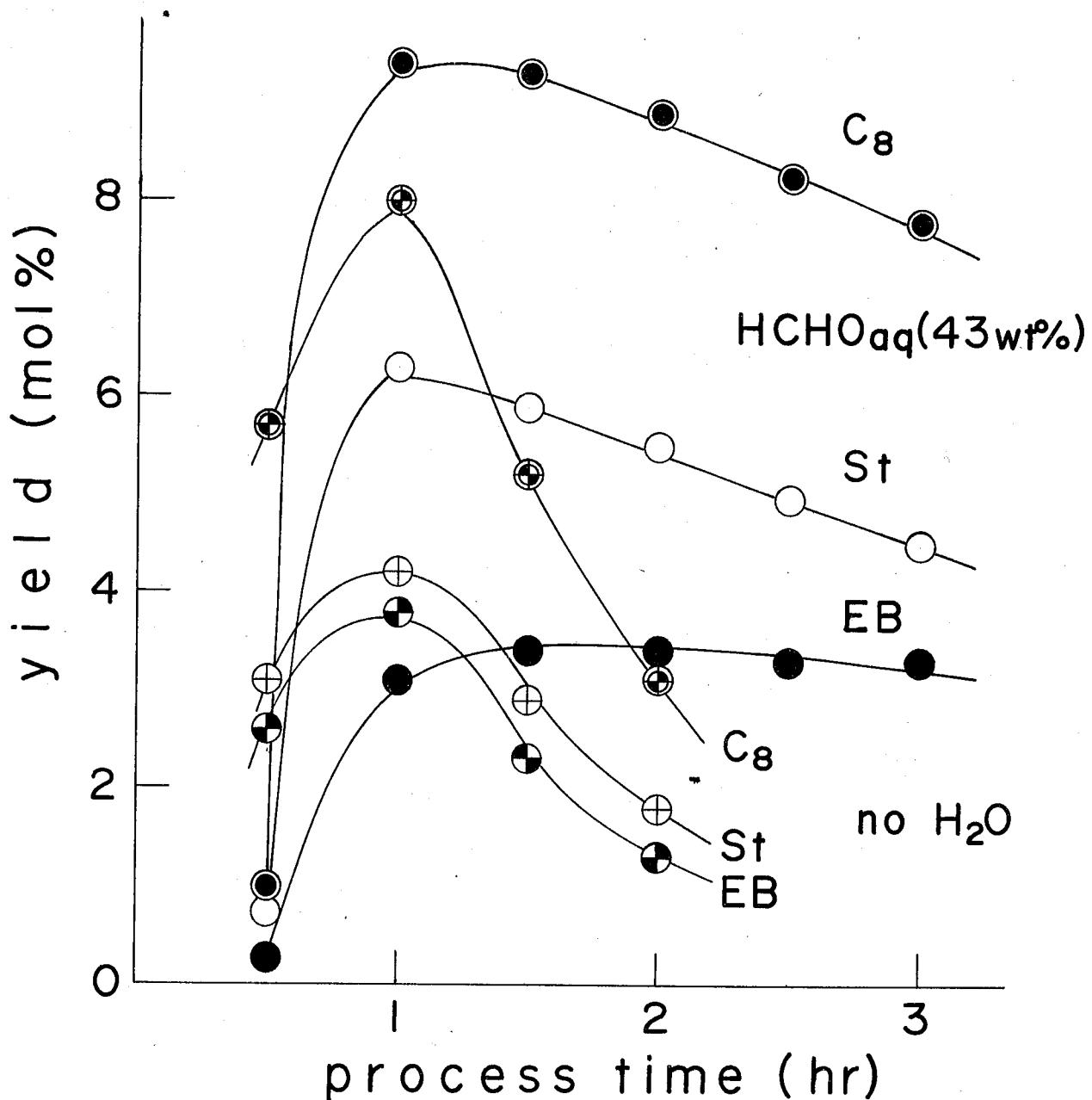


Fig. 4-10 Effect of Addition of Water in the Alkylation of Toluene with Formaldehyde

reaction conditions

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

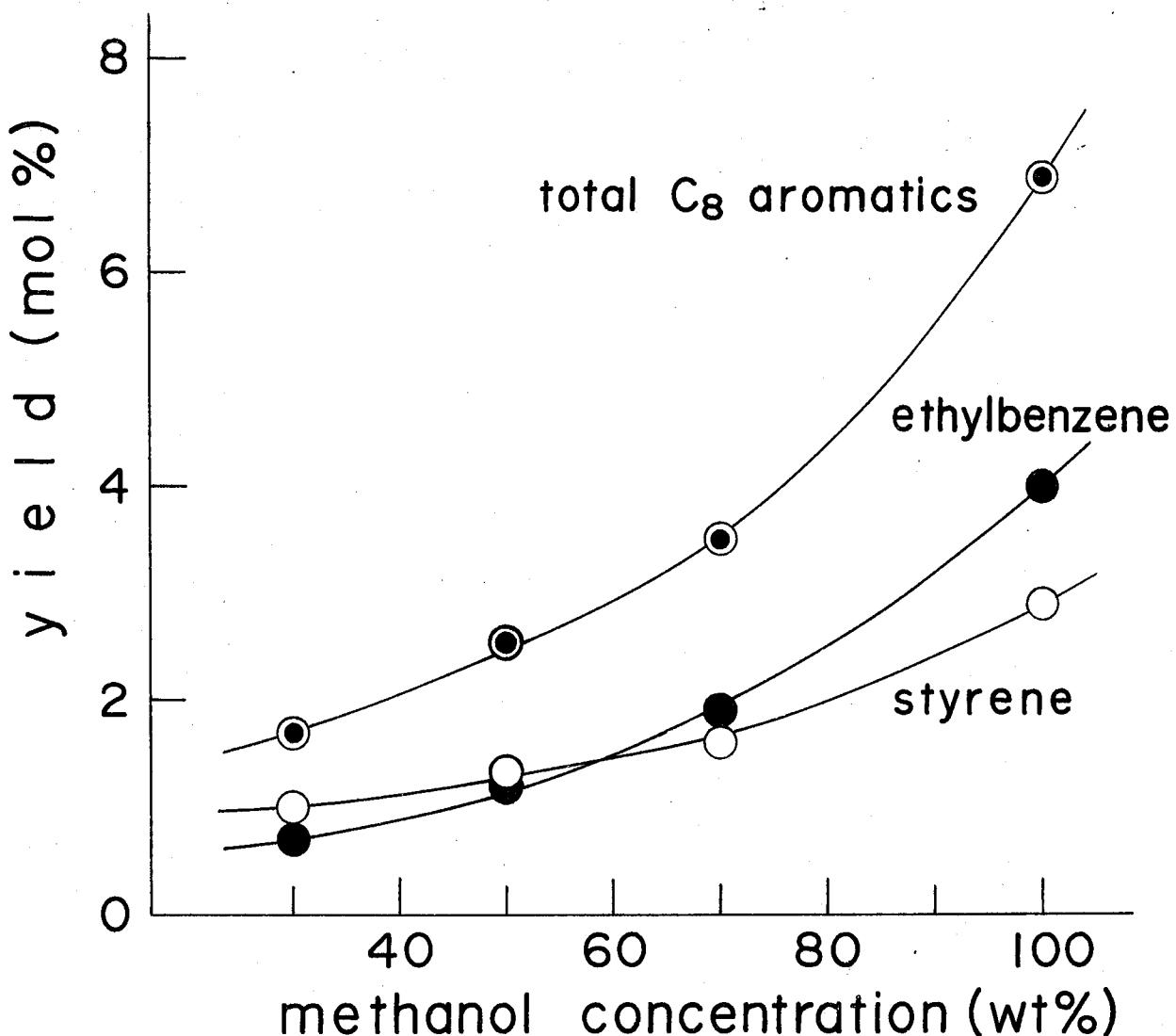


Fig. 4-11 Effect of Addition of Water in the Alkylation of Toluene with Methanol

reaction conditions

catalyst: KX, temperature: 425 °C, W/F: 25 g·hr/mol,  
toluene/methanol: 3.

東京工業  
大學 317812

しないように、 $\alpha$ -ポリオキシメチレンを用いて反応を行ひ、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。反応初期における收率は水を添加しない場合の方が大きいが、收率の経時的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。一方メタールへ水を添加した結果を図4-11に示す。ここで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、炭素氷の析出が反応中にメタールを用いた場合よりも多く起こされ、これでスクームが一部抑制されるためと思われる。

#### 4.3.2 各種アルカリ金属交換セ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 =  $425^{\circ}C$ , W/F = 25 g. hr/mol, テ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% である。この反応条件下で、他のアルカリ金属セオライトを触媒としてホルムアルデヒドに対するテルエンのアルキル化反応を行った結果を表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、アルカリ金属交換セオライトの触媒活性

| セオ<br>ライト | イオン<br>半径<br>(Å) | イオン<br>交換率<br>(%) | 収率 (mol %)  |      |     |          |     |     |          |  |  |
|-----------|------------------|-------------------|-------------|------|-----|----------|-----|-----|----------|--|--|
|           |                  |                   | エチル<br>ベンゼン |      |     | スチ<br>レン |     |     | キシレン     |  |  |
|           |                  |                   | p-          | m-   | o-  |          |     |     | ベン<br>ゼン |  |  |
| 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°C, 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%

一方同じ反応条件下で、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連点は、ホルムアルデヒドの方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、エチルベンゼンとともに常に多く生成してくるが、オキシターピルでは  $NaX$  ものと同様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 メタリート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<br>ライト | 半径<br>(Å) | イオン<br>交換<br>(%) | イチ<br>ベンゼン | スチ<br>レン | 収率 (mol%) |      |      | ベン<br>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/メタリート：6

しかししながら、その他の玉ではオルムアルデヒドとメタリートの両者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って生成するアルキルベンゼンの種類が異る点である。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い。SK-40 および 13X では キシレン生成は、すらにこれらのセオライトを Na でイオン交換処理した NaY および NaX ではキシレンが生成しない事から考えて、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と前述の 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% 程度と低いことから、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ける影響について、KX 触媒を用いて検討した結果を表 4-3 に示す。

表 4-3 KX セオライトの触媒活性におけるイオン交換率の影響

| イオン<br>交換率<br>(%) | 收 率 (mol%) |      |      |  | 合計  |
|-------------------|------------|------|------|--|-----|
|                   | エチルベンゼン    | スチレン | キシレン |  |     |
| 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, ハエン/ホルムアルデヒド：6,

ホルムアルデヒド水溶液濃度：43 wt%, 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 オカラ 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。たゞ 47% といふ値のイオン交換率の場合も キシレンの生成は認められず、 Sidorenko が KX などで キシレンの生成を認めた原因は、たゞえば 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 の他の原因を考へなければならぬ。

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ふと思われる SK-40 と 13X である、 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、 $\text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$  の順に触媒活性は大きくなる。ただし  $\text{CsX}$  は予想よりも低い触媒活性しか示していないから、ここで用いた  $\text{CsX}$  では、結晶構造が一部破壊されていることか  $X$  線回折より認められ、ゼオライトとしての効率が悪くなっていることか、低い触媒活性の原因であると察われる。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を、交換カチオンのイオン半径で見ると イオン半径の大きな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も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ふ関係(表 2-2)とは逆になっている。また X 型ゼオライトの方が通常 Y 型ゼオライトよりも触媒活性が高く、この二つも又、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には明らかに異なる。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、それら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) アルカリ金属交換ゼオライト触媒の固体酸性

トルエンのベンゼンゼン核へのアルキル化は酸性触媒によく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 LiY,

LiX, SK-40 および 13X における固体酸性について検討した。Hall<sup>33)</sup>は市販 Na セオライトである 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<sup>34)</sup>は認めている。しかししながら Ward<sup>35)</sup>はピリジンを吸着させたアルカリ金属交換セオライトの赤外吸収を測定した結果、これらのセオライトには 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、ピリジンを用いた赤外吸収法によるアルカリ金属交換セオライトの触媒酸性度を測定した結果、キシレンを生成する LiY, LiX, SK-40, 13X には酸点の存在が認められた。一オクタレンおよびエチルベンゼンとともに生成する、他のアルカリ金属交換セオライトでは、酸点の存在は検知できなかつた。酸の存在が認められた各セオライトについて、Brønsted 酸点を表わす  $1545\text{ cm}^{-1}$  および Lewis 酸点を表わす  $1450\text{ cm}^{-1}$  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<sup>36)</sup> を用いて Brønsted 酸点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收率との関係を示したのが図4-12である。アルキル化剤としてオルムアリドヒド<sup>37)</sup>を用いた場合も、メタノールを用いた場合も、共に良い

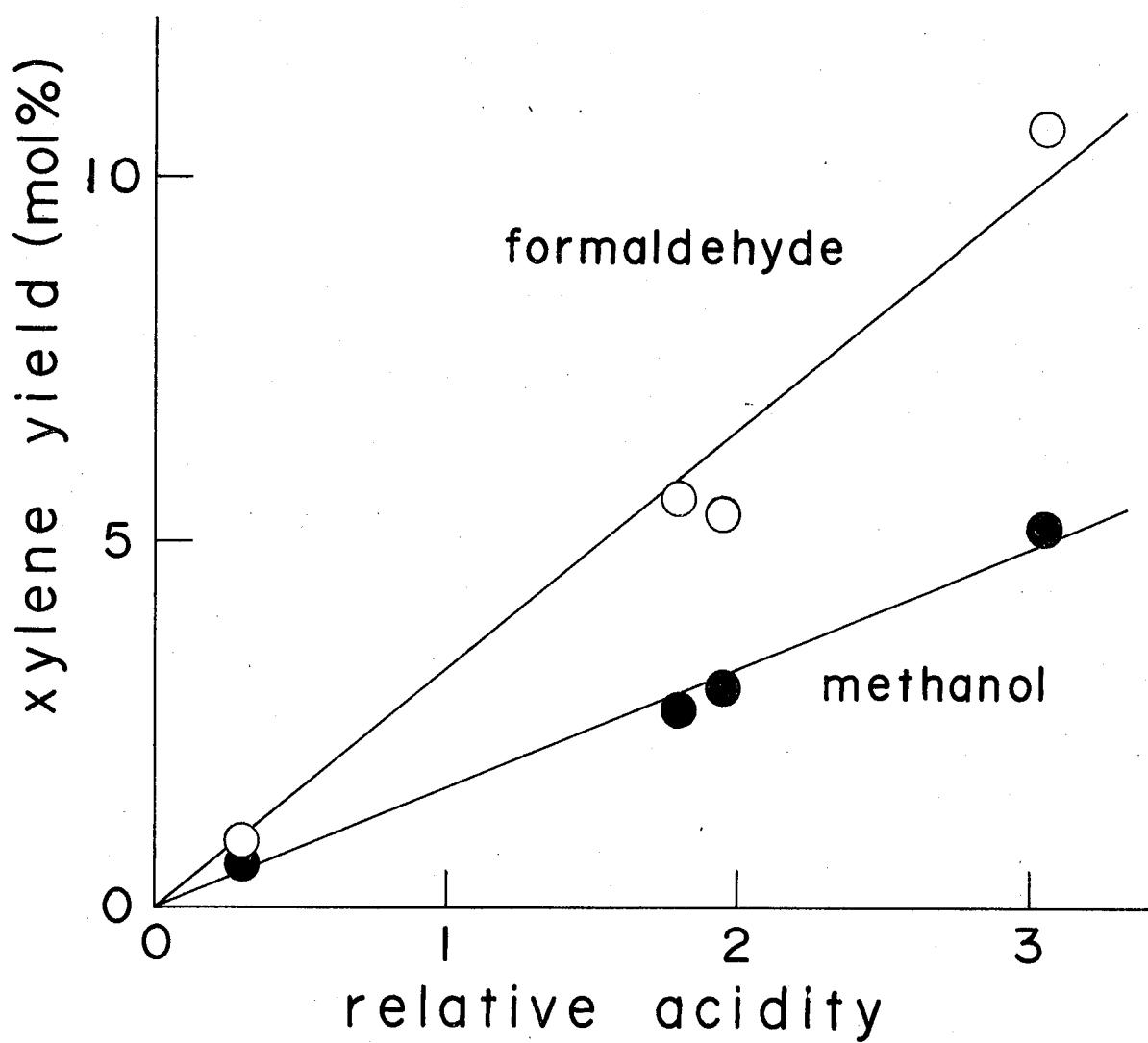


Fig. 4-12 Relation of Xylene Yield and Relative Acidity  
of Catalyst

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る、  
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 吸着ピ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<br>ライト | 相対的吸収強度*              |                       | 相対的全酸性度**<br>( g <sup>-1</sup> ) |
|-----------|-----------------------|-----------------------|----------------------------------|
|           | 1545 cm <sup>-1</sup> | 1450 cm <sup>-1</sup> |                                  |
| 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                             |

\* ピ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Bronsted 酸点へと転化する時の転化係数 1.54  
を用いてBronsted 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 ゼオライトた“けか”，  
カルボニルイオン構造による進行すると思われる反応に対する  
触媒作用を示す例は、この他にも Hall<sup>37</sup> の n-フテン異性化  
反応の研究においても観測されている。

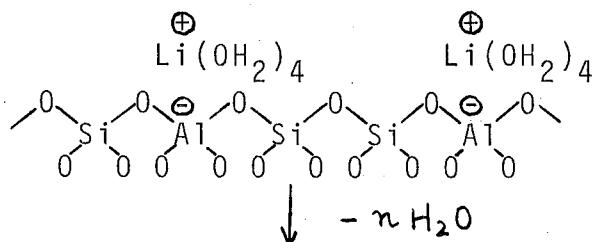
Li が他のアルカリ金属と異なる特徴的な点は、Li イオンの  
イオン半径が小さく、水との強い親和力を有していることである。

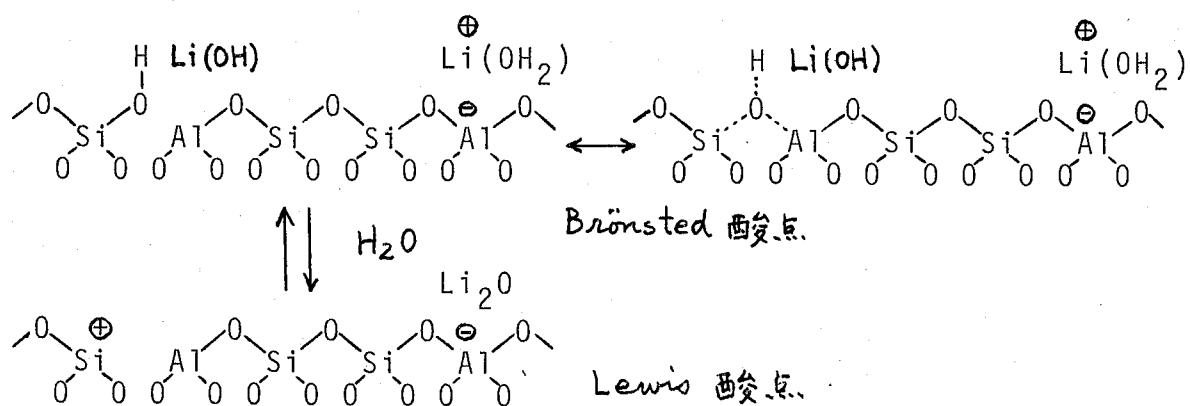
表4-5にアルカリ金属イオンのイオン半径、水和熱、水和イオンの半径、水和数を示す。

表4-5 アルカリ金属イオンの水との親和力<sup>38)</sup>

| 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    |

表示したように 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。ここでセオライトの性質上 Li イオンに水和した水分子は、焼成処理により一部会極して  $\text{Li}(\text{OH})$  ヒシラノール基を形成し、このヒシラノール基が Brønsted 酸点となる、これをさらに焼成すると、脱水反応がさらに進んで  $\text{Li}_2\text{O}$  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

メタノ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からビロリジン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、高温でラジカル的<sup>39)</sup>に進行するが、あるいはアルカリ金属またはその塩基性化合物<sup>40)</sup>によって促進される。

$\text{NaX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 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<sup>1)</sup>といわれてきた。本アルキル化反応では、反応条件が  $425^{\circ}\text{C}$  といふ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つて進行するならば、当然併発すると想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（表4-1および4-2 参照），また側鎖へのアルキル化によつてキシレンの生成が全く認められず、このことから、ラジカル反応が起つてゐ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

アルカリ金属交換ゼ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-キシレン  | メタ)ール     | 3/1     | o-エチルトルエン    | o-メチルスチレン |
| 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 |
| 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 |
| エチルベンゼン | メタ)ール     | 3/1     | クメン          | α-メチルスチレン |
| トルエン    | エチレン      | 1/3     | n-7°ロビルベンゼン* |           |

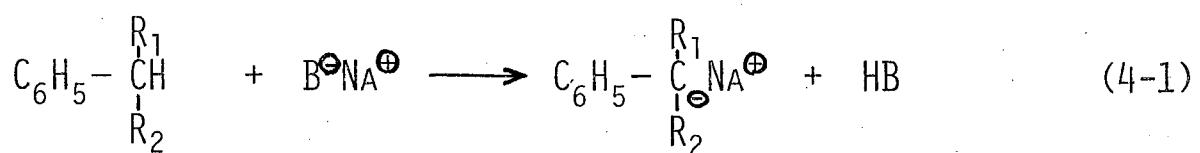
\* n-7°ロビルベンゼンの収率はトルエンを基にして算出した。

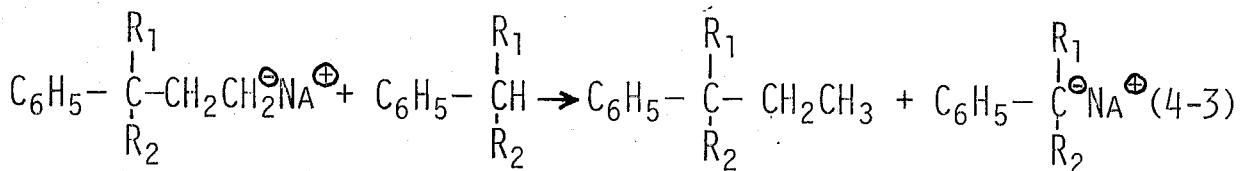
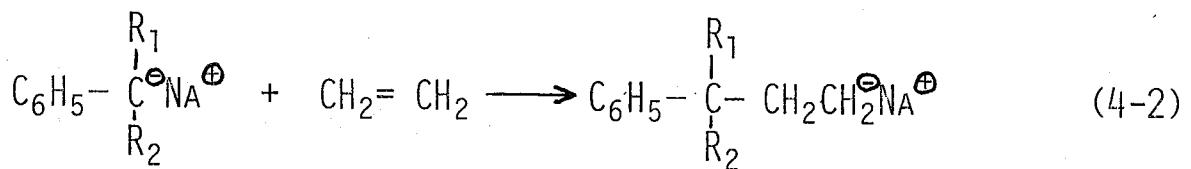
反応条件； 温度：425°C, W/F: 50 g.hr/mol, 触媒: RbX または C<sub>2</sub>以上のアルコールおよびアルテヒド類は、ここで用いたに反応

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。これは側鎖の大まきアルキル芳香族の生成は狭いセオライト細孔内では不利に作用するという要因も考えられた。

表3-5より芳香族側鎖アルキル化反応の特徴上を次の通り挙げることとする。エチレンによるトルエンのアルキル化反応ではn-プロピルベンゼンか選択的に生成するところ、アルキル化剤をアルテヒド、アルコール、オレフィンと変化させて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m-メルスチレンであるところ、芳香族側鎖の炭素に反応が起る。

b) セ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、Pines <sup>41)</sup> によると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、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か、基本的には本反応にそのまま適用できると思われる。



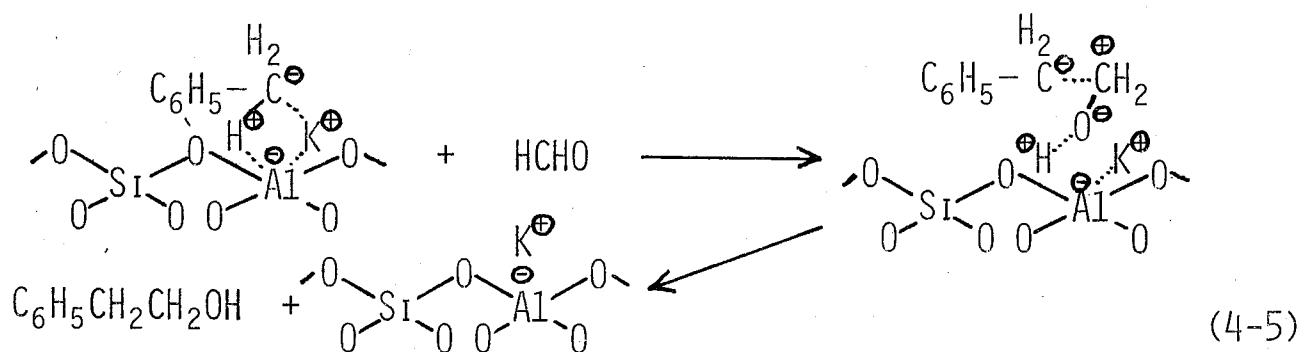
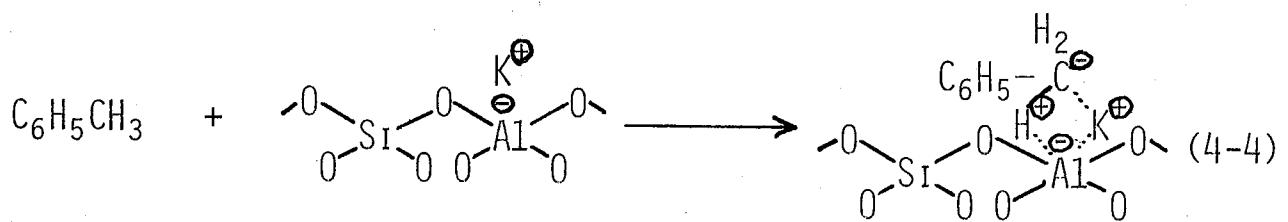


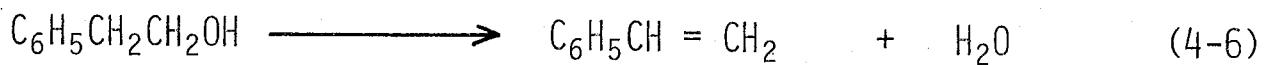
アルカリ金属交換セオライト触媒を用いた場合に、上記の反応機構を適用するためには、芳香族側鎖のα炭素から  $H^+$  を引き抜く塩基点と、生成したカルボアニオンを安定化するアルカリ金属カチオンが必要である。アルカリ金属カチオンはセオライト結晶格子中に存在するため、アルカリ金属交換セオライトの塩基性について検討した。

まず"クレソール・レッド"（変色域 pH 7.2 ~ 8.8）および"チエールフタレン"（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  $KX$  ではクレソール・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。又ニ"酸"として安息香酸を、"アルカリ"として指示薬にクレソール・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つた。しかししながら、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  $\text{Al} \times 1$  对 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る、四配位  $\text{Al}$  の電子密度は高くなる。このため四配位  $\text{Al}$  は Bronsted 塩基として  $\text{H}^+$  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  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$  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  $\text{Al}$  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、 $\text{Al}$  による  $\text{H}^+$  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。又か 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触媒を用ひて  $425^{\circ}\text{C}$  で反応させると スチレン・エチルベンゼンを主に生成する。又たゞ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か、遂にエチルベンゼンの脱水素は非常にケガハシヒを確めた。またメタノールはアルキル化と同一の反応条件下でオルムアルデヒドへと転化するところから、アルキル化剤にメタノールを用いた場合でも、スチレンの生成はオ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をほんどの場合上回ることから、一部はメタノールか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か、もしくはスチレンの生成には触媒の塩基性質か それより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、塩基性物質としてヒドリジンおよびアーリンを用ひて、アルカリ金属交換セラ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 X91-1レにおけるアルキル化反応における酸性物質  
および塩基性物質の添加効果

| セオ<br>ライト | 添加<br>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       | ピロジン     | 0          | 0    | 2.9  | TR.  |
| RbX       | ピロジン     | 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°C, W/F: 25 g.hr/mol, ハリエン/メタル：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）にて F が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れる。

これは第2章でも述べたように、塩化水素は セオライトと結合して Brønsted 酸点を形成すると同時に、アルカリ金属カチオンは  $\text{Cl}^-$  と結合してしまい、側鎖アルキル化の活性点が被覆される。

されたためと思われる。 ヒリジン添加の場合は  $\text{LiX}$  および  $\text{RbX}$  は同じ様に一部被毒される。 これは  $\text{LiX}$  の酸点はヒリジンの塩基性で被毒されるが、 反応が比較的高温で行なわれたため、 吸着したヒリジンの一部は脱離してしまるために完全には被毒されない。  $\text{RbX}$  はヒリジン吸着による赤外吸収スペクトルで  $1440 \text{ cm}^{-1}$  付近にその吸収が示される  $\text{Rb}^+$  イオンとヒリジンとの相互作用を有している。 このようにヒリジンは  $\text{Rb}^+$  と競争つけてしまうために、 側鎖アルキル化に対しても毒作用を示すものと思われる。 一方同じ塩基性物質であるアニリンは、  $\text{LiY}$  の酸点を被毒するものの、 アルカリ金属カチオンとの相互作用が弱いために、  $\text{KX}$  および  $\text{RbX}$  による側鎖アルキル化反応に対しでは毒作用を示さない。 以上のよう<sup>2</sup>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ゝと結論した。

メタノ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  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  あるいは  $\text{KOH}$  および  $\text{NaOH}$ , そして金属  $\text{Na}$  を触媒に用いて行なったが、 セオライトの場合と同様の反応条件(ただし金属  $\text{Na}$  触媒の場合は 反応温度  $300^\circ\text{C}$ )では 側鎖アルキル化生成物は全く検知できなかつた。 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。 $KOH$ ,  $NaOH$  それ=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ラートを形成するこ<sup>ヒ</sup>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<sup>ヒ</sup>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ないセオライト格子の電場による拘束されていて、反応系外へと脱離することはなく、熱分解によ<sup>リ</sup>再生される。又<sup>て</sup>トルエンと相互作用を有した時に、前記の反応機構によ<sup>リ</sup>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オ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  $350^\circ C$  以上でい<sup>う</sup>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<sup>リ</sup>スチレンとエチルベンゼンが<sup>も</sup>これぞ選択的に生成する。アルキル化剤のオ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か、オ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 セ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もち、水和した水は焼成により分離して、セ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 酸である三配位 Al と  $\text{Si}^+$  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、セ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  $\text{H}^+$  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などを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、および酸性生物質あるいは塩基性生物質の反応系内への添加効果による強く支持される。アルカリ金属交換セ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セ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、セオライト中でも非水和の状態にむしろ易く、カルボアニオンとの相互作用あるいは四配位 Al による  $\text{H}^+$  の引き抜きは、水に対する付着が少ないので、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と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かあり、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モルづつ生成する反応であり、生成したキシレンの量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に生成キシレンの量性体組成が熱力学的平衡値に達した場合の不均化反応におけるトルエン各温度における平衡転化率を示す。



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 ( $\chi$ ) | 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についての研究は、アルミナ・ボリア触媒<sup>42)</sup>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<sup>43)</sup>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デ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-アルキル化アルキル化反応をH型モルデ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<sup>44)</sup>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CATを触媒とするIsakov<sup>45)</sup>による研究で、脱アルキルを起さない反応条件では、

<sup>46)</sup>  
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 Benesi  
はトルエンの不均化をモデル反応として、各種セオライト触媒の活  
性比較を行なった中で、合成モルデナイトが Y 型セオライトの数倍  
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  
モルデ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デナイト触媒によるトルエン  
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  
孔構造とともに反応性について速度論的考察も含めて  
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デナイト (NaM) および Norton 社  
製合成モルデナイト (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 1 N 水溶液を用いて、  
イオン交換処理を行ない、カチオン交換モルデナイトを調製した。

他に市販 H モルデナイトである H Zeolon (HZ) をその特用いた。

### 5. 2. 3 分析

通常液状生成物についての分析を行なった。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。すながス状生成物は反応初期に多く生成し、C<sub>5</sub>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ー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/cm<sup>2</sup> 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 torr 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 torr 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

合成モルテンサイトは フォージャサイトと異なり、その細孔には蝶の葉状の孔路を形成しているために、孔路の入口が「コーカサビ」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有效地に使用されない。このため触媒活性の経時的劣化は著しい場合が多い。図5-1は HZ 触媒を用いた時の経時変化を示す。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はほぼ等しく、エチルベンゼンの生成は痕跡量か認められた程度である。反応の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高いが、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、脱アルキル反応の分解反応がササヒニヒを示している。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

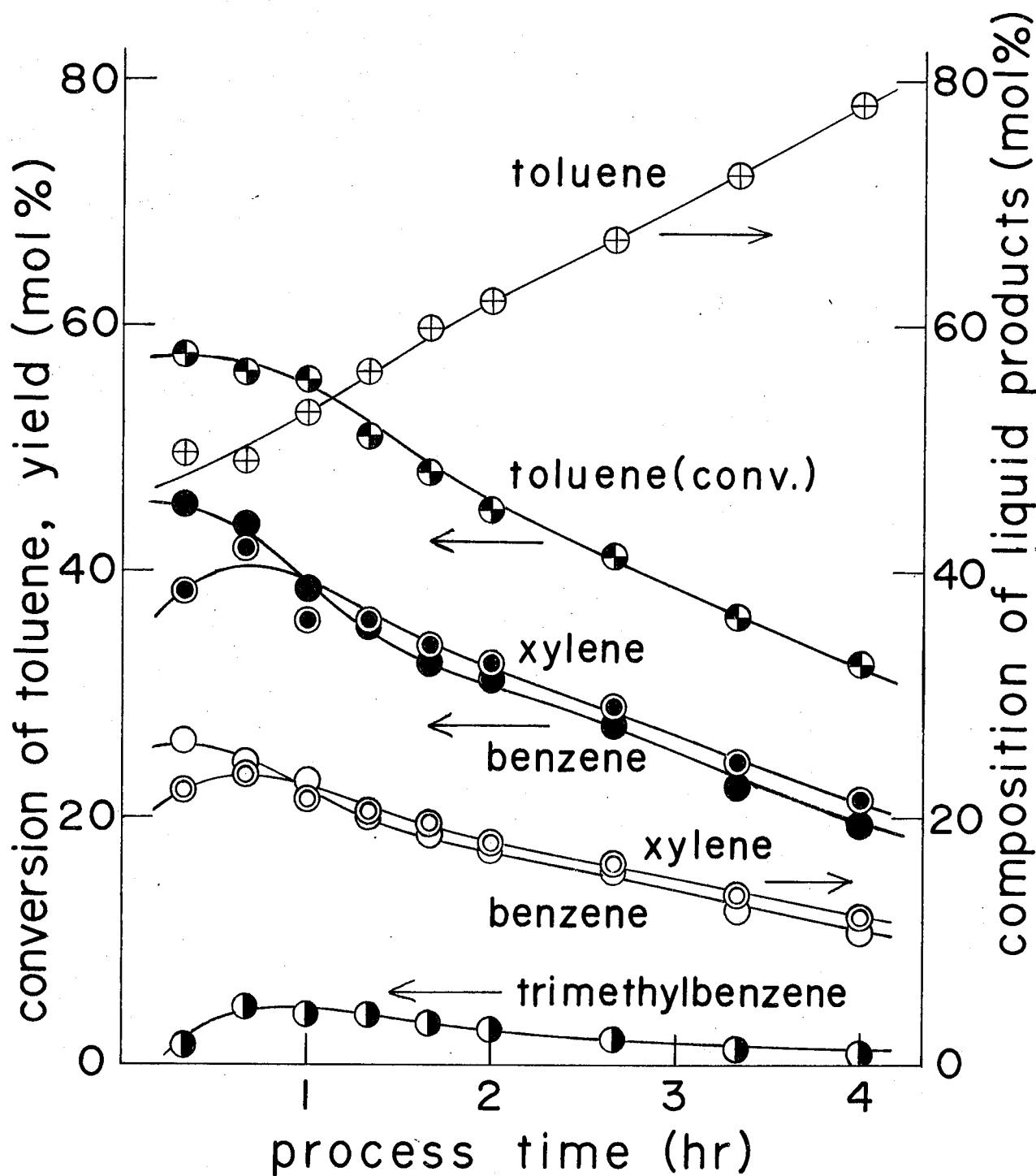


Fig. 5-1 Activity Change with Process Time

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

H<sub>2</sub>触媒を用いてトルエンの不均化反応における反応条件の各要素につき検討を加えた。反応にはキャリヤーおよび希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、この窒素を水素にあきかえても、反応結果に大きな変化は認められなかつた。

#### 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。H<sub>2</sub>触媒を用いて焼成温度を500から800°C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を1時間である。焼成温度600と700°Cではキシレン収率は最大となるが、800°C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Beneai<sup>46)</sup>の結果とも一致する。焼成温度が600°Cと700°C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れると、副反応が少く、700°C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ーとして用いたW/Fを60および90 g·hr/mol

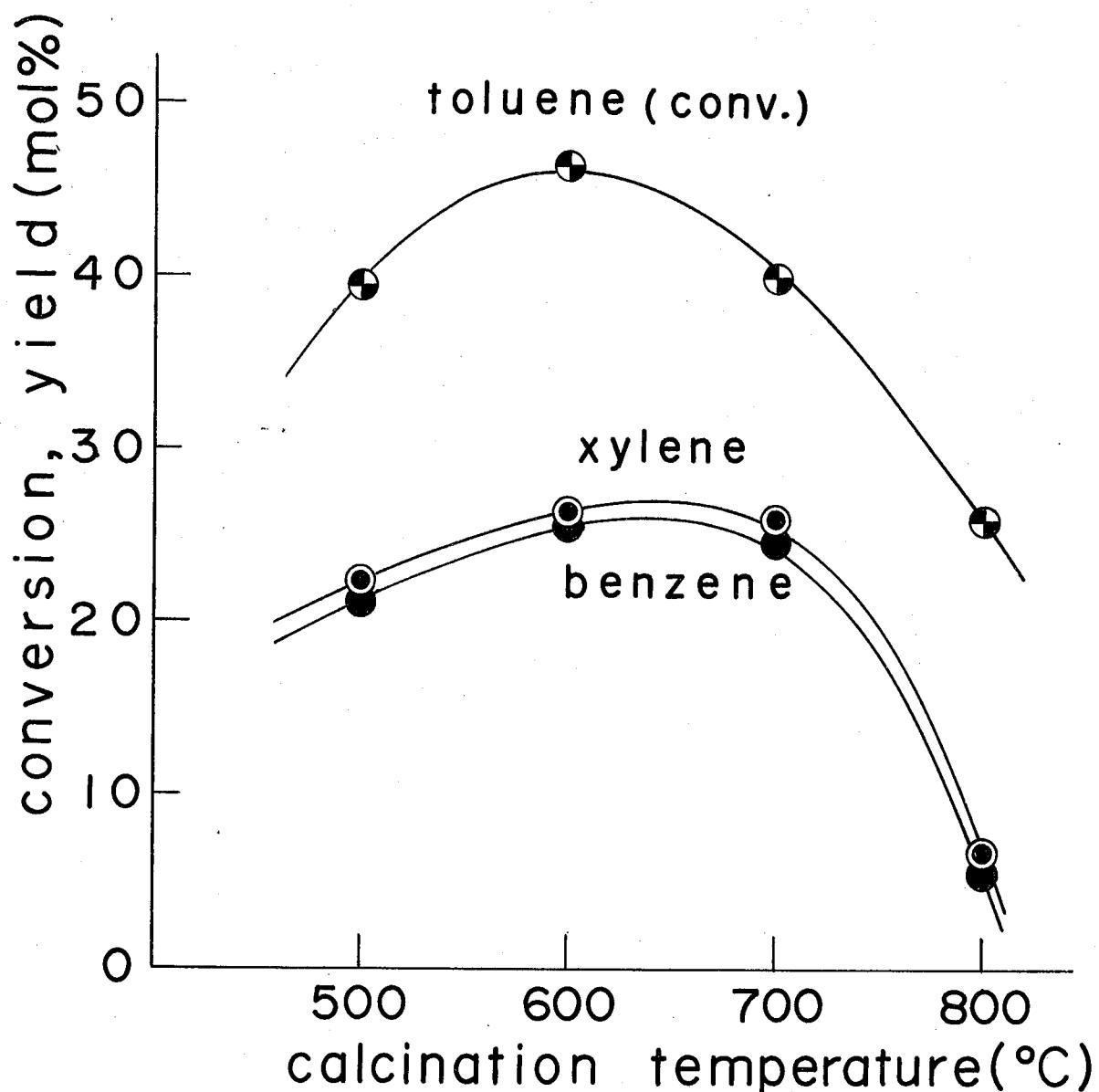


Fig. 5-2 Effect of Calcination Temperature of HZ Catalyst  
reaction conditions  
temperature: 300 °C, W/F: 60 g·hr/mol.

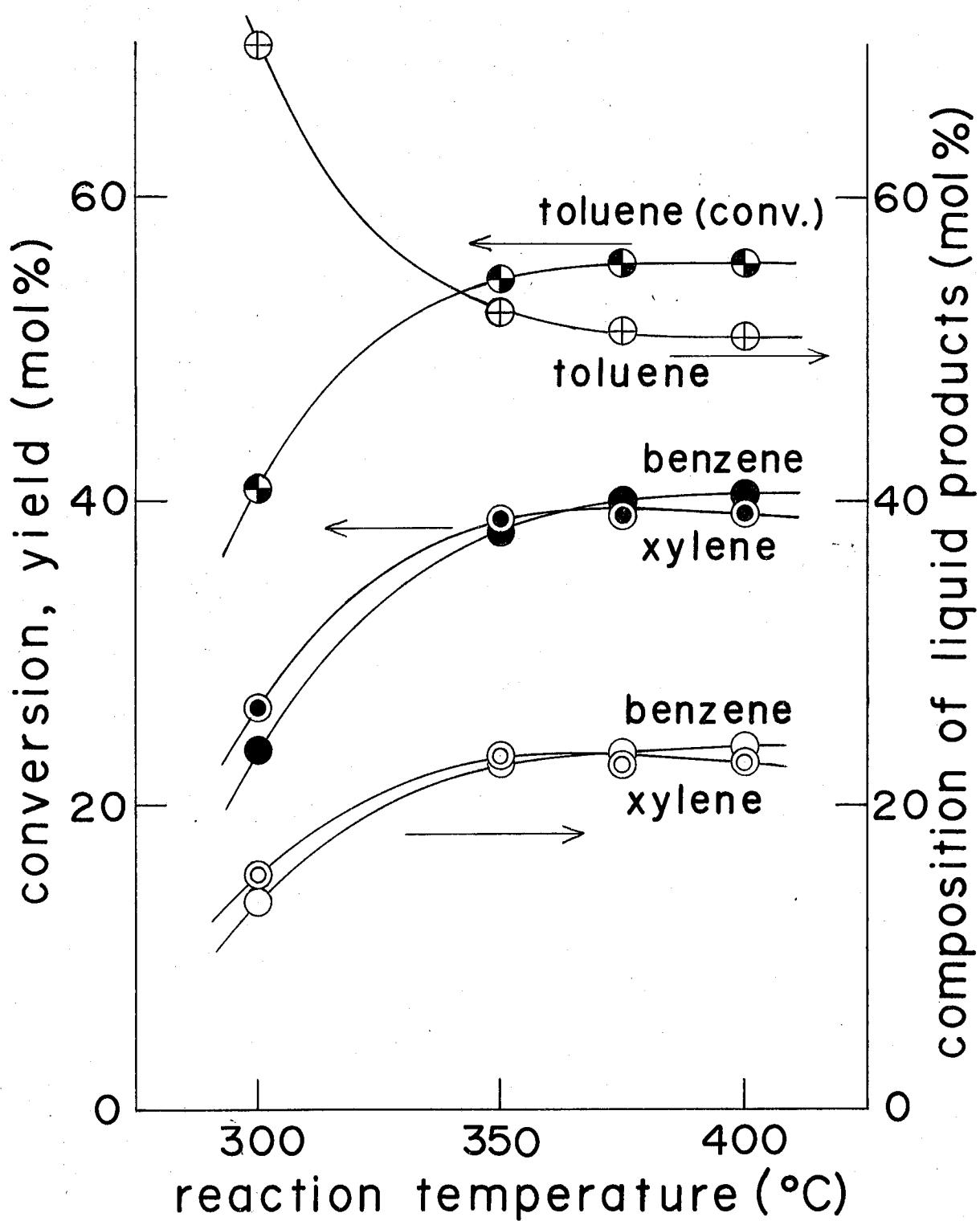


Fig. 5-3 Effect of Reaction Temperature

reaction conditions

catalyst: HZ, W/F: 60 g·hr/mol.

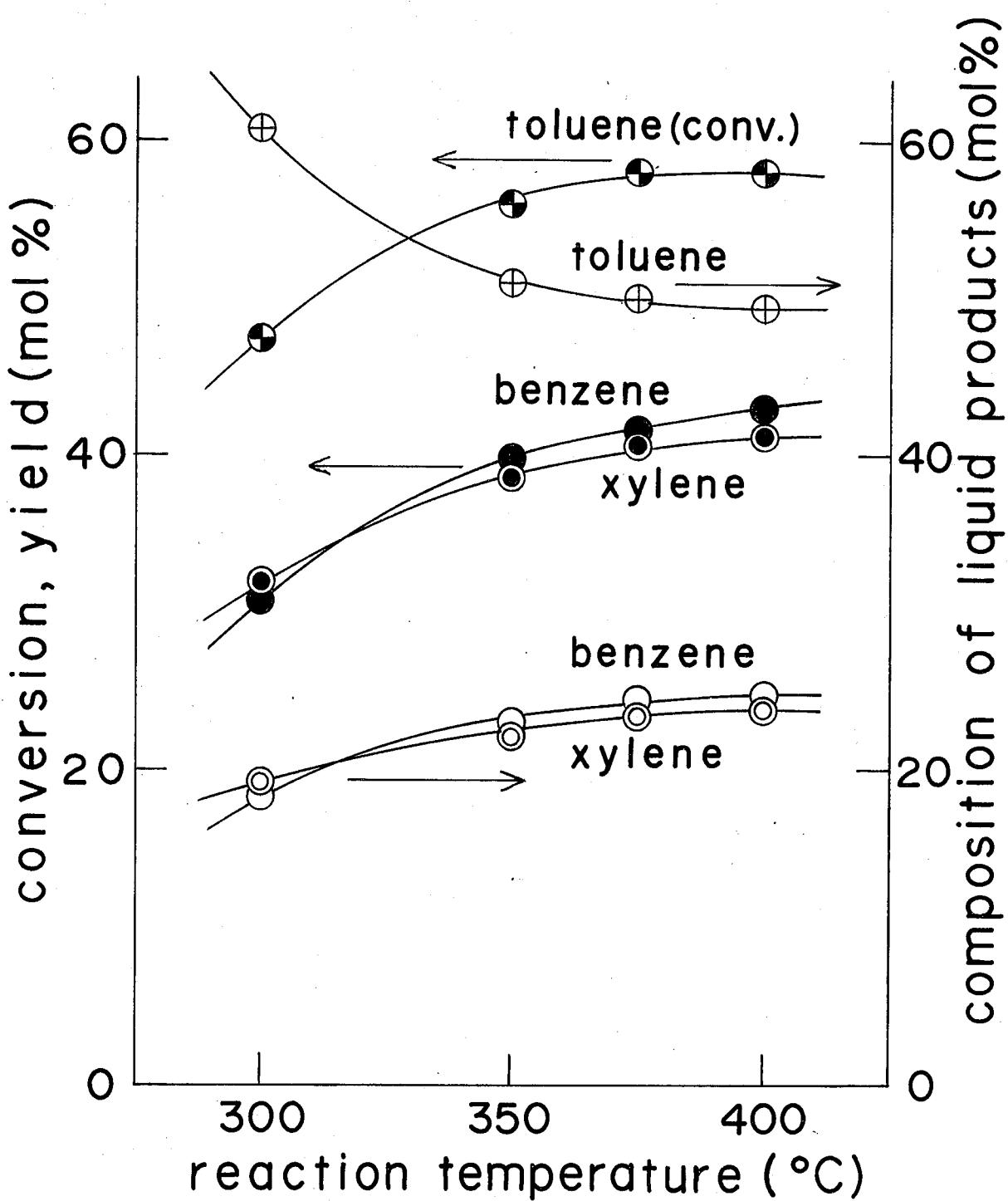


Fig. 5-4 Effect of Reaction Temperature

reaction conditions

catalyst: HZ, W/F: 90 g·hr/mol.

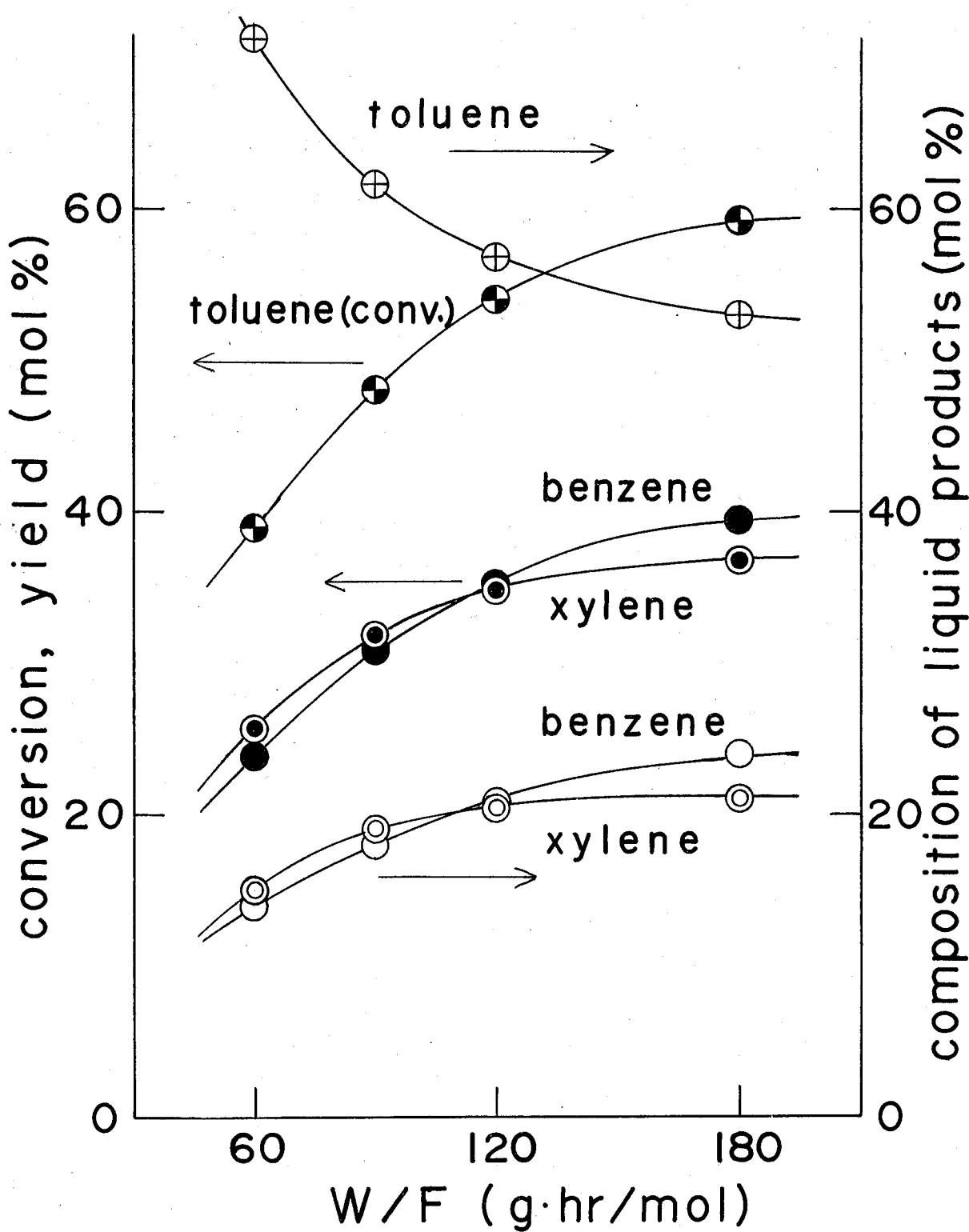


Fig. 5-5 Effect of Contact Time

reaction conditions

catalyst: HZ, temperature: 300 °C.

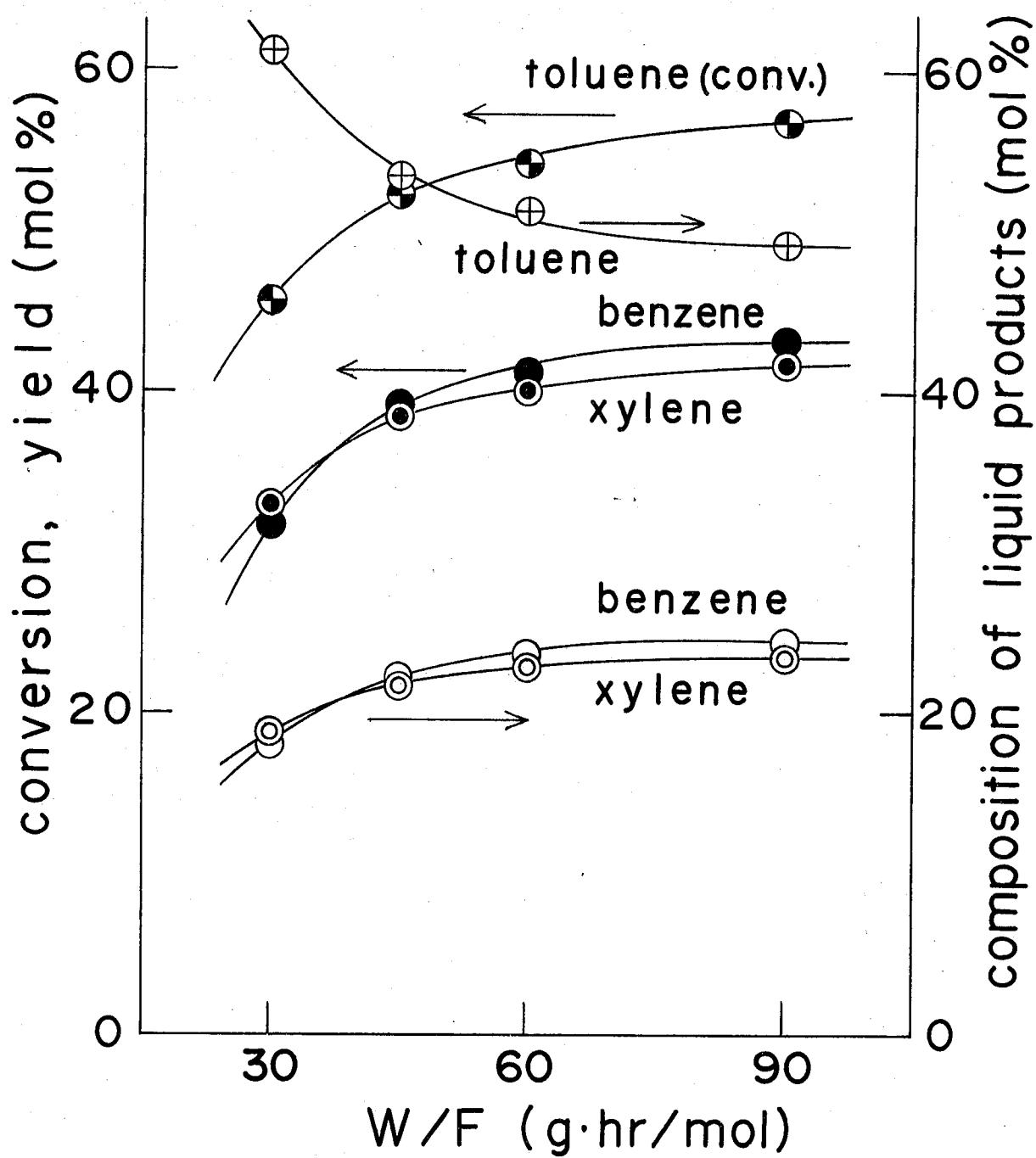


Fig. 5-6 Effect of Contact Time

reaction conditions

catalyst: HZ, temperature: 400 °C.

ところで反応温度を  $300$  から  $400^{\circ}\text{C}$  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  $375^{\circ}\text{C}$  以上ではトルエン転化率およびベンゼン、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  $300$  から  $400^{\circ}\text{C}$  における場合をそれぞれ図 5-5 と図 5-6 に示す。

$300^{\circ}\text{C}$  という低い反応温度では  $W/F = 180 \text{ g.hr/mol}$  で、またベンゼンおよびキシレンの収率は増加傾向にあるが、その増加曲線の傾きはかなりゆるやかである。 $400^{\circ}\text{C}$  では  $W/F = 60 \text{ g.hr/mol}$  以上の反応条件でベ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  $400^{\circ}\text{C}$  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マルキル化反応等の副反応是比较的大きく、効率よくトルエンの不均化反応を行なうことがわかった。またこのうち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、ある一定以上の荷重率の反応条件では、ベ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

H<sub>2</sub>触媒を用いた反応条件の検討より、反応温度  $400^{\circ}\text{C}$ ,  $W/F$

90 g·hr/mol, の条件で運んで、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<br>(Å) | イオン<br>交換率<br>(%) | 焼成<br>温度<br>(°C) | 転化<br>率<br>(mol%) | 収率 (mol%) |     |         | 液状生成物組成 (mol%) |    |    |         |
|-------------------|--------------|-------------------|------------------|-------------------|-----------|-----|---------|----------------|----|----|---------|
|                   |              |                   |                  |                   | B         | X   | tri-MeB | B              | T  | X  | tri-MeB |
| HZ                | -            | 93                | 700              | 57                | 43        | 42  | 5       | 24             | 49 | 24 | 3       |
| NH <sub>4</sub> 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 <sub>4</sub> 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 <sub>4</sub> Y | -            | 81                | 500              | 35                | 28        | 31  | 2       | 14             | 69 | 15 | 1       |
| シリカ<br>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位のBe、4位3位のCeが続

き、他の 2 倍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つてない。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いのに、合成モルテ"ナイトでは Ce は 2 倍の Be 以下の活性しか示してない。この事実は、H 型が著しく触媒活性が高くなると共に他のゼオライトにないモルテ"ナイトに特徴的の点である。

モルテ"ナイトは構造上 12 員環という大きな細孔直径を有しているが、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 Barrier<sup>47)</sup> 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  $\text{H}^+$  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が見出されている。<sup>48)</sup> 天然産モルテ"ナイトの場合には、酸処理による有効径が増大するのは、イオン交換による他に細孔内に付いた無定形質が溶出するためであるといふ可能性もある。しかし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  $\text{NH}_4^+$  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とから、無定形質の影響は二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、ゼオロンにおける平面構造のため、NaZ で約  $9\text{\AA}$ 、HZ で約  $10\text{\AA}$  の有効細孔直径を持つと言われる。<sup>49)</sup> 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つて変化する二ことが報告されていゝ。

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つことを示している。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、本研究に見られた高い選択性は物理的效果、すなわち分子小さい効果によるものと想われる。すなわち交換したカチオンは細孔内へ突き出して、通常のイオン半径( $1\text{ \AA}$ 程度)を有するカチオンでは、そのためには細孔が狭められ、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倍のCeはイオン半径 $1.12\text{ \AA}$ 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のでモルテナイトでは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型セオライトに比較するとその活性は低い。

以上の仮定を確めたために、トルエンと同程度の分子径を持つビリジンと小さな分子径を持つアンモニアをそれぞれ  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  の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ビリジンの場合には図5-7から5-10までにそれぞれ示す。ビリジン吸着の場合、Lewis酸性による  $1450\text{ cm}^{-1}$  の吸収はモルテナイトでは $\text{Ce}^{3+}$  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減少するが、Bromated酸性では  $1545\text{ cm}^{-1}$  の吸収はイオン半径の小さな $\text{NH}_4^+$  より  $\text{Be}^{2+}$  はモルテナイトとY型フォージャサイトでは差は見られない。しかしイオン半径の大きな  $\text{Ca}^{2+}$  より  $\text{Ce}^{3+}$  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、 $\text{NH}_4^+$  の吸収は  $1450\text{ cm}^{-1}$  を中心とした幅広い吸収帯を示す。<sup>50)</sup> 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くなる。この事実はトルエンの不均化にはほとんど触媒活性を示さない  $\text{CaZ}$  や小さな活性しか示さない  $\text{CeZ}$  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してなく、ビリジンの吸着で示されるように交換したカチオンによりビ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

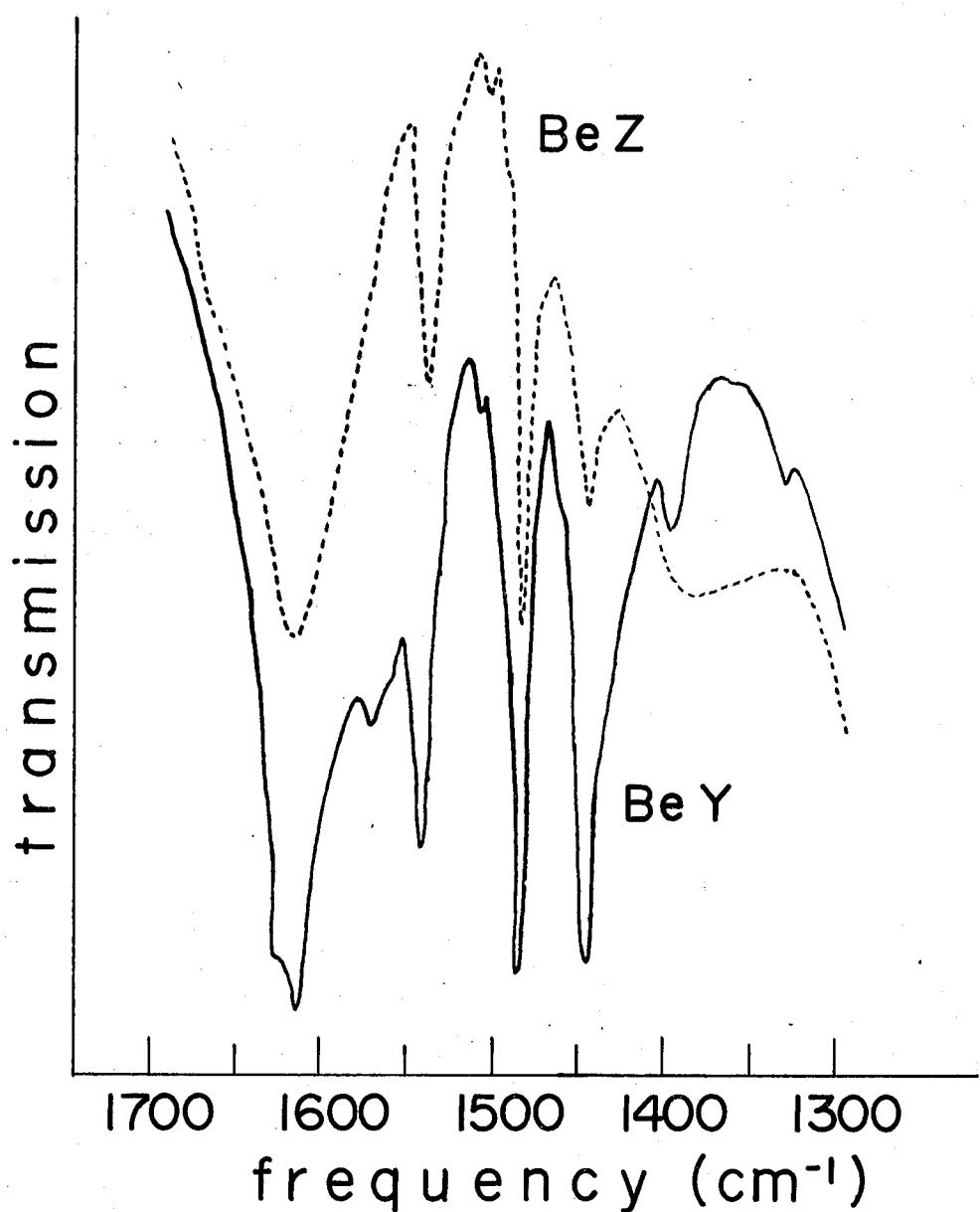


Fig. 5-7 Infrared Spectra of Pyridine Adsorbed  $\overset{\text{on}}{\wedge}$   $\text{BeY}$  and  $\text{BeZ}$

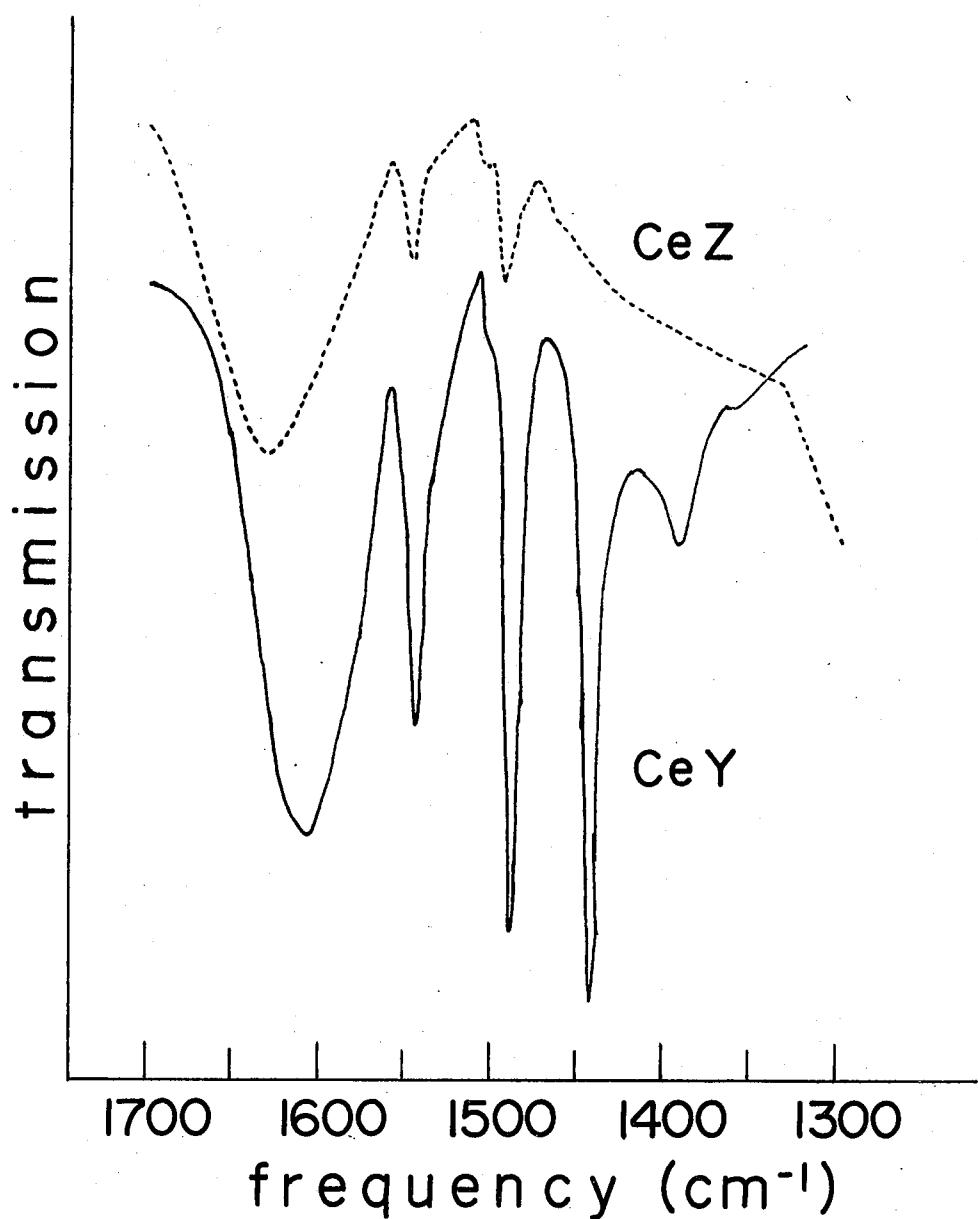


Fig. 5-8 Infrared Spectra of Pyridine Adsorbed  $\Delta_{\text{CeY}}$  and  $\Delta_{\text{CeZ}}$   $\text{on}$

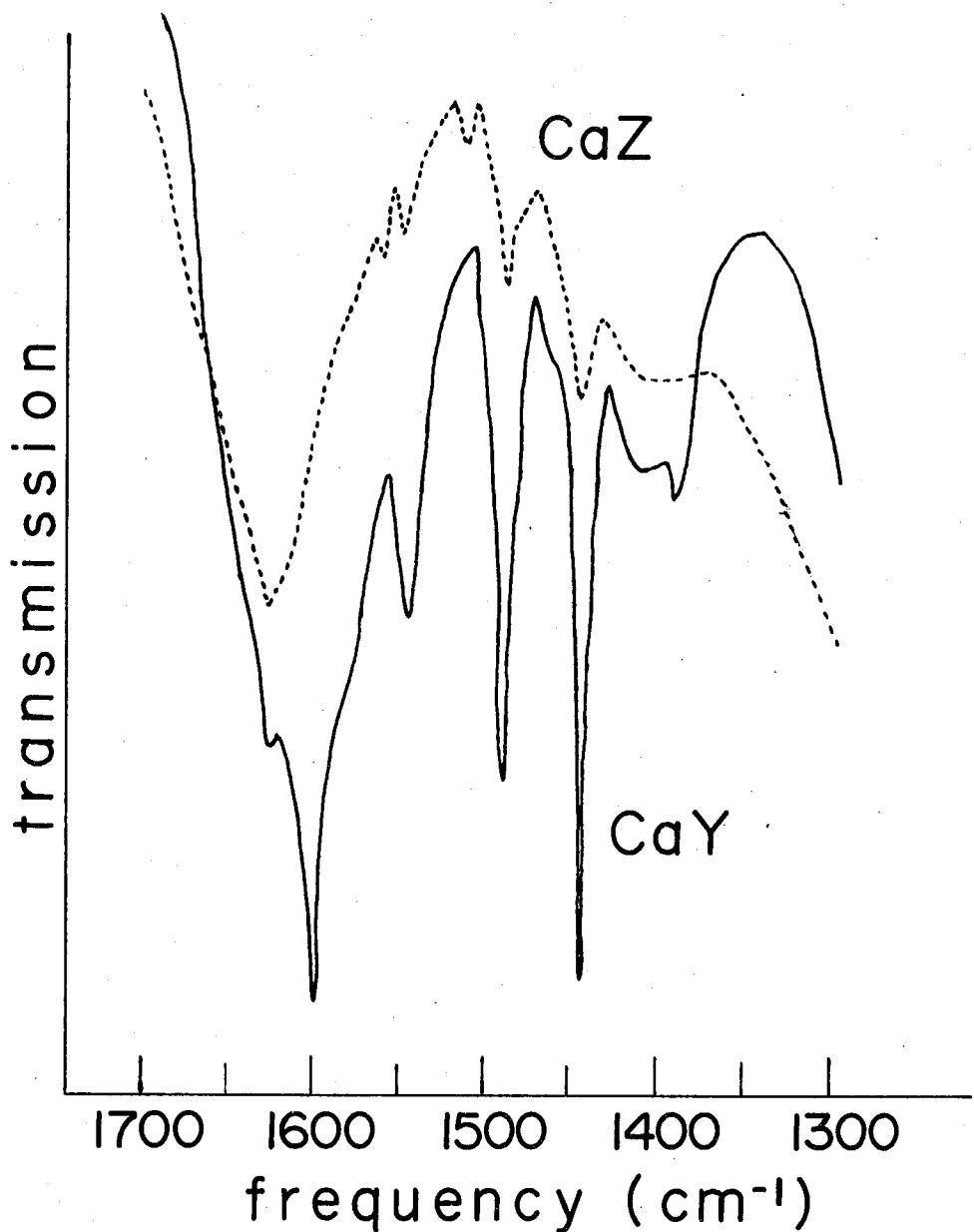


Fig. 5-9. Infrared Spectra of Pyridine Adsorbed <sup>on</sup>  $\text{CaY}$  and  $\text{CaZ}$

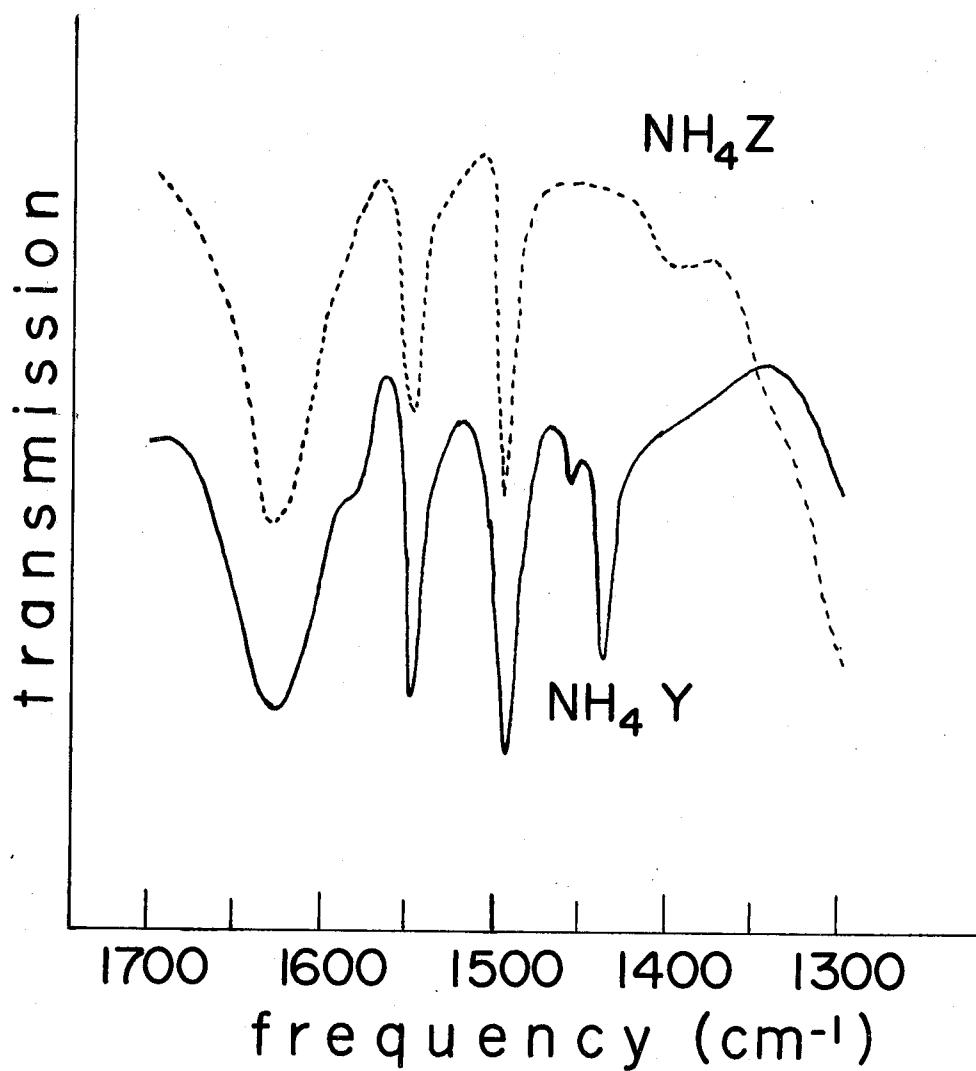


Fig. 5-10      Infrared Spectra of Pyridine Adsorbed  $\text{NH}_4\text{Y}$  and  $\text{NH}_4\text{Z}$

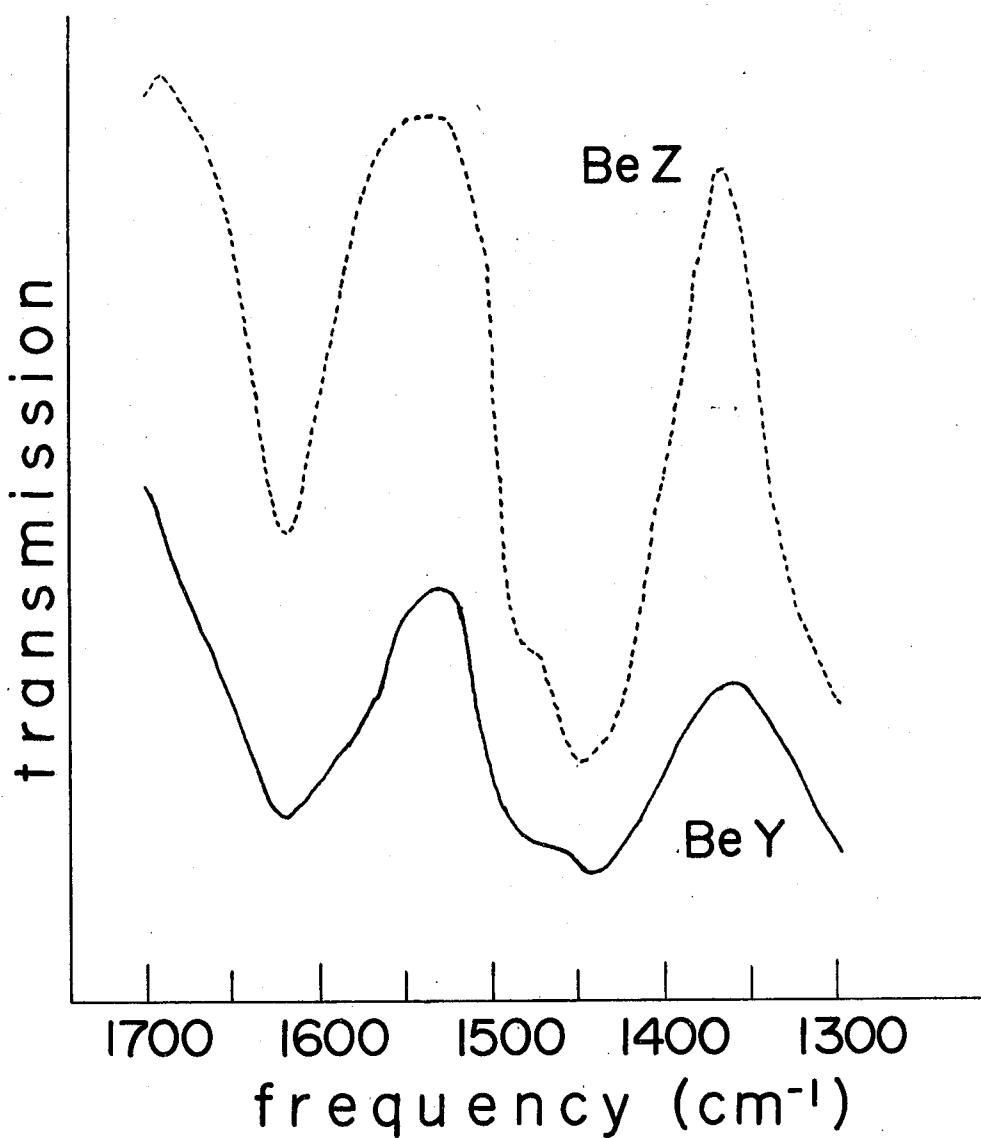


Fig. 5-11 Infrared Spectra of Ammonia Adsorbed  $\wedge$  <sup>on</sup> BeY and BeZ

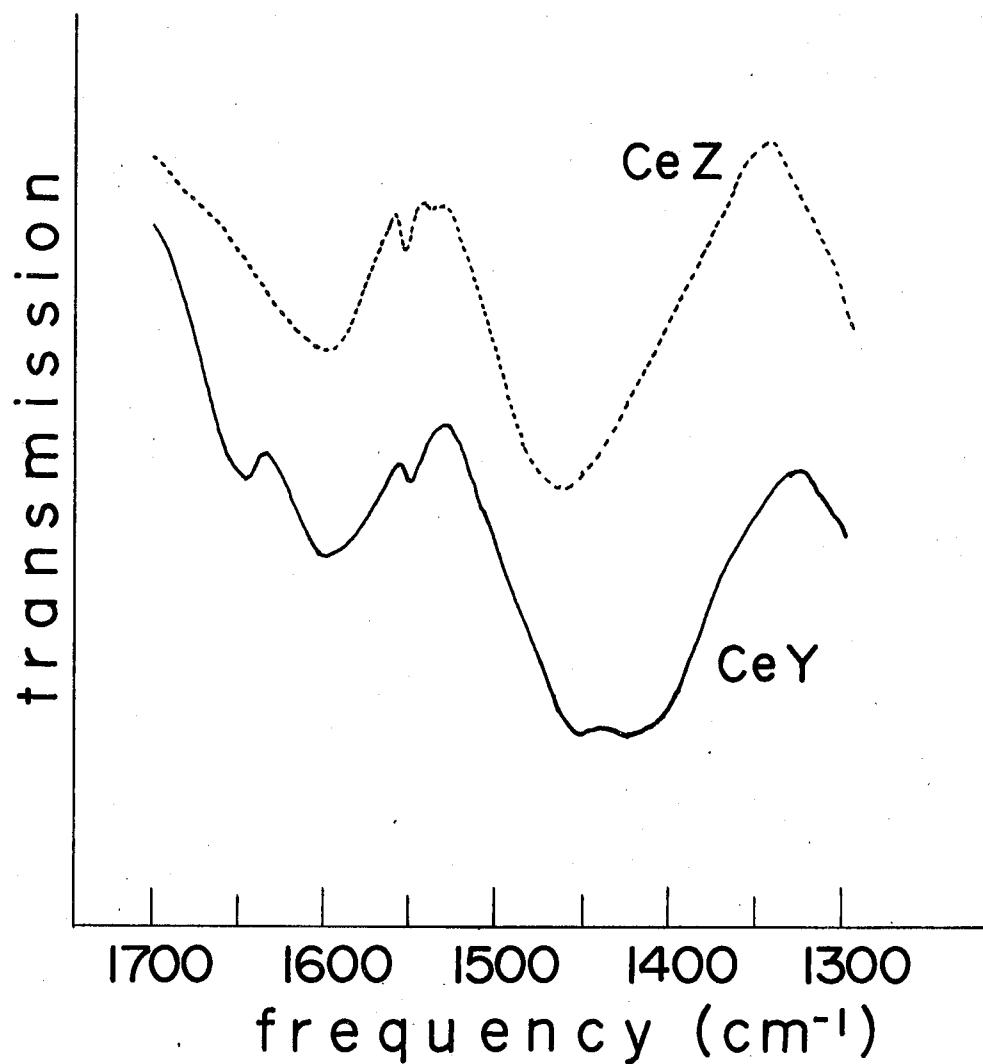


Fig. 5-12 Infrared Spectra of Ammonia Adsorbed  $\Delta^{\text{on}}$   $\Delta^{\text{CeY}}$  and  $\Delta^{\text{CeZ}}$

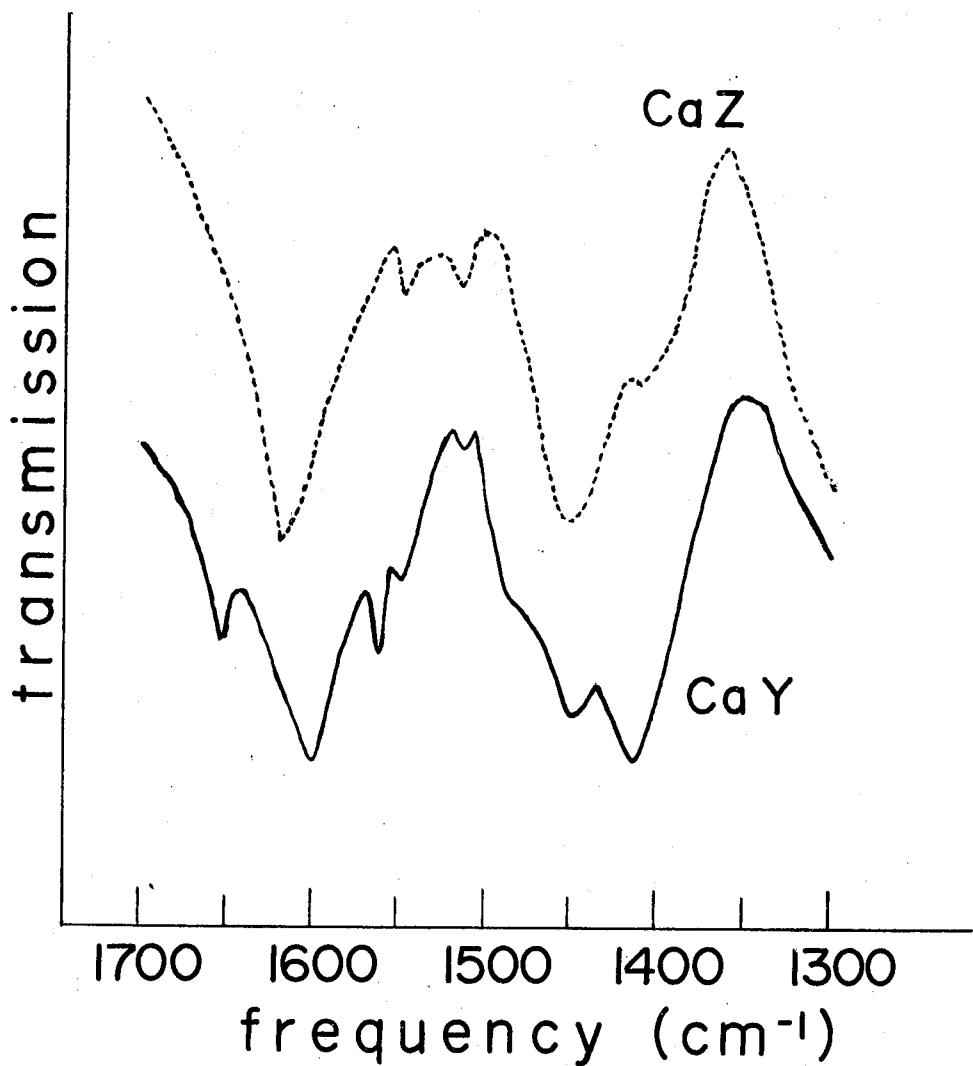


Fig. 5-13 Infrared Spectra of Ammonia Adsorbed <sup>on</sup> <sub>Λ</sub> CaY and CaZ

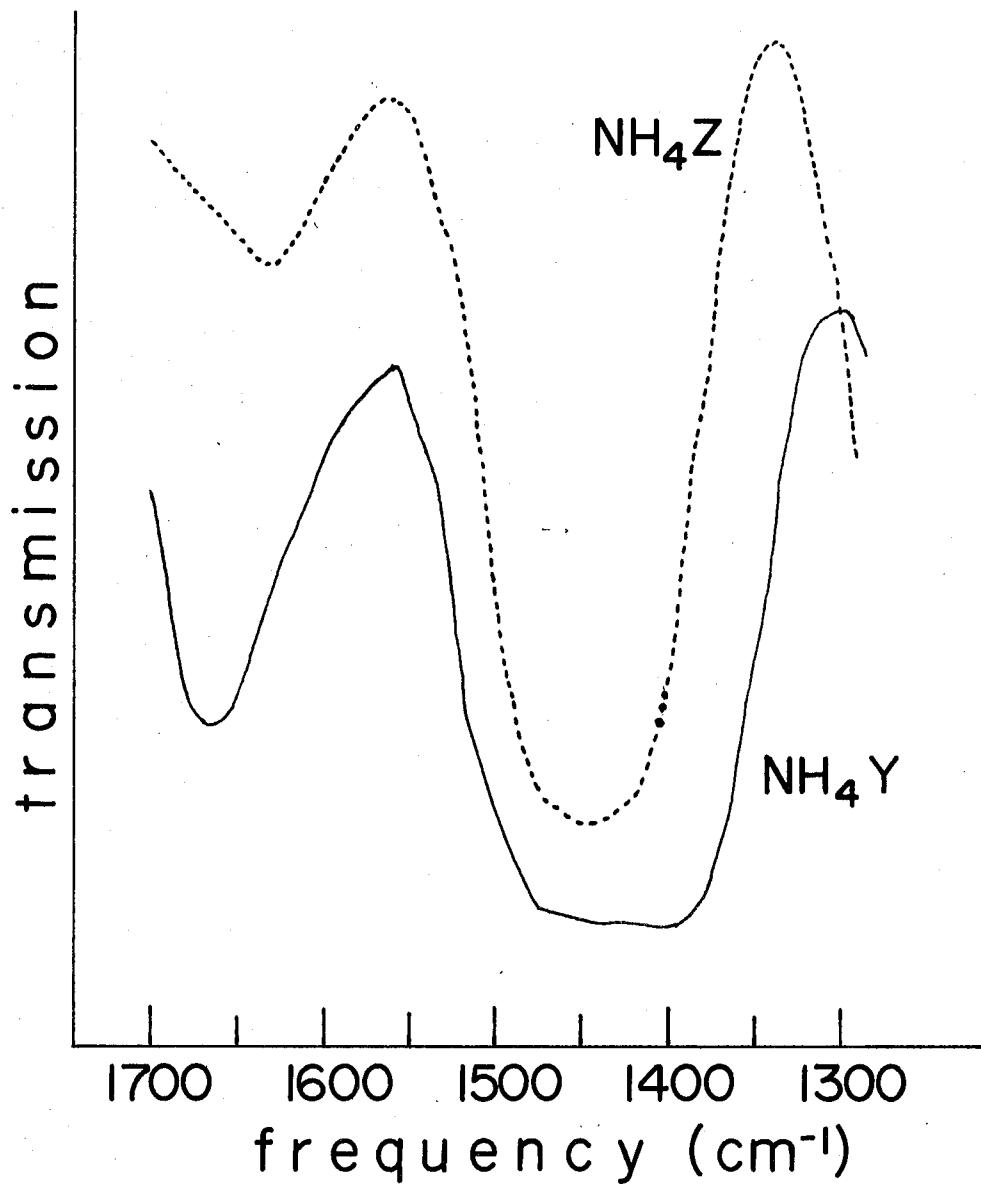


Fig. 5-14      Infrared Spectra of Ammonia Adsorbed  $\text{NH}_4\text{Y}$  and  $\text{NH}_4\text{Z}$  <sup>on</sup>

細孔径は約  $7\text{\AA}$  からそれ以下であると思われる。

### 5. 3. 3 速度論的考察

合成モルデ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る。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デナイト細孔内における拡散が、反応速度に影響するところが予想される。

一般にセオ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 ( $W/F$ ) との関係を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  $W/F = 0$  の上に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を示したのが図5-17である。結果は  $350^\circ\text{C}$  附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  $11.8 \text{ kcal/mol}$ 、低温側で  $18.8 \text{ kcal/mol}$  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。またセオライト内では反応が起つているにもかかわらず、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から、生成キシレンの細孔内拡散はかなり遅く、反応温度は  $400^\circ\text{C}$  と高

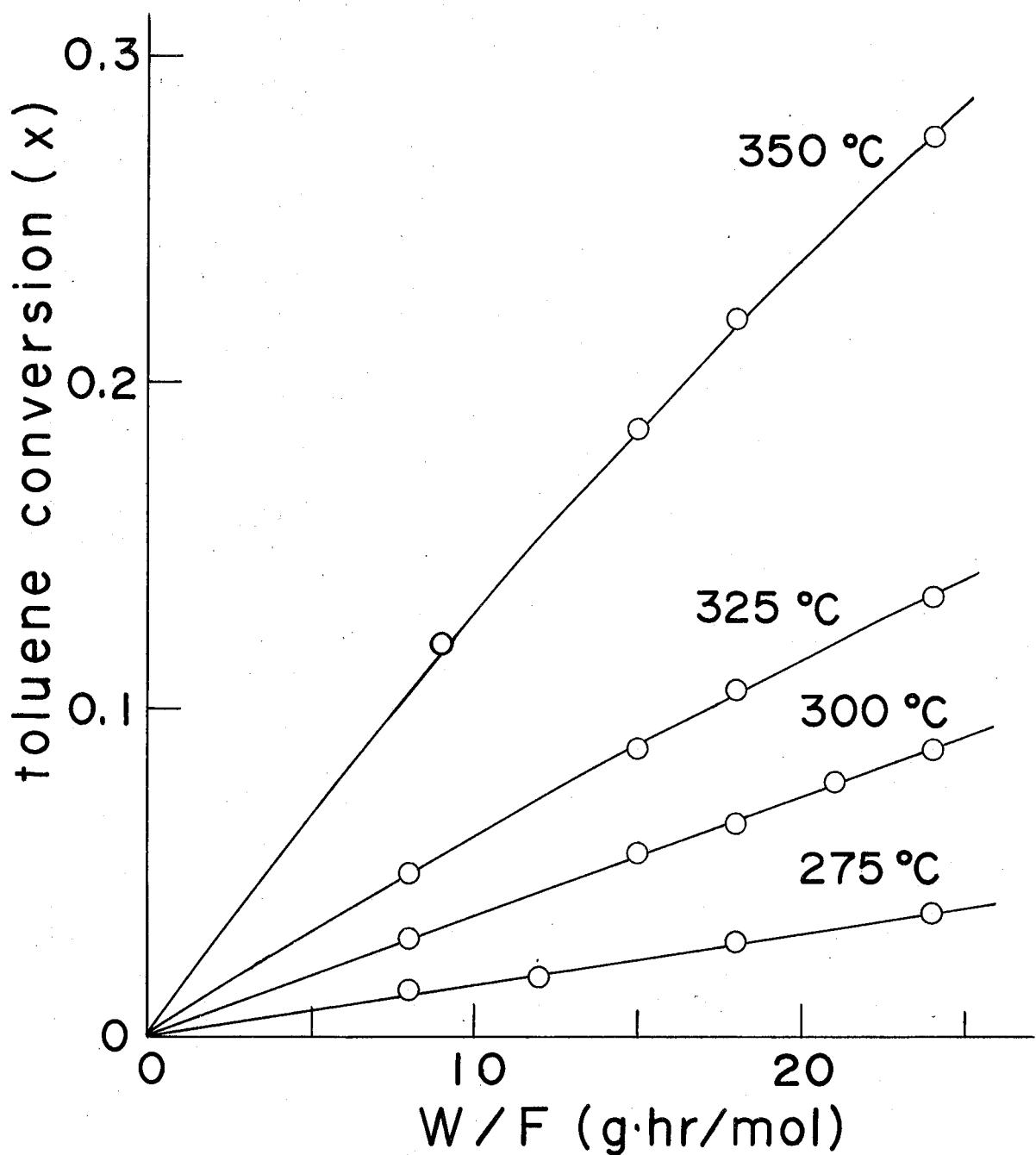


Fig. 5-15 Relation of Initial Conversion of Toluene and Contact Time

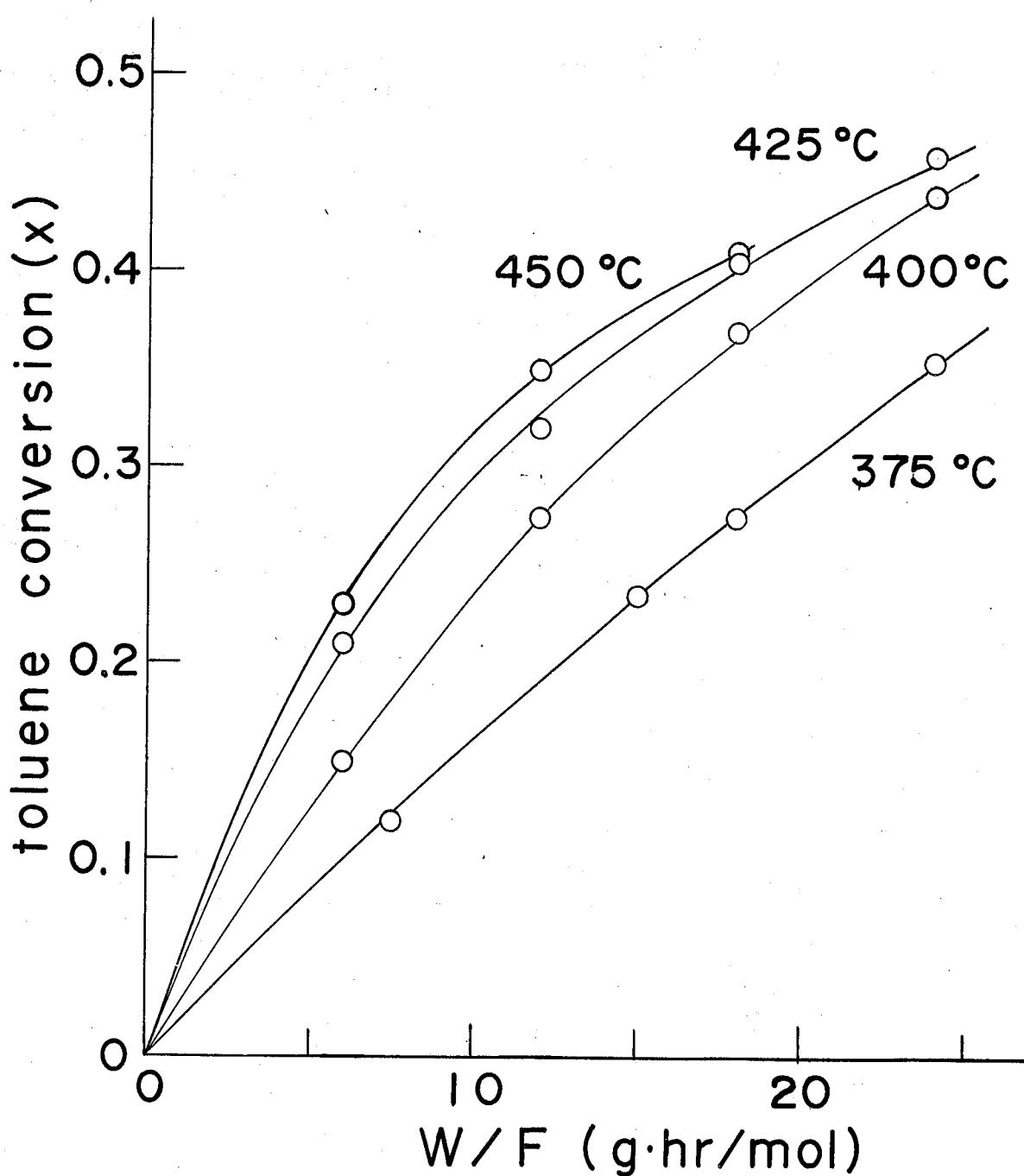


Fig. 5-16 Relation of Initial Conversion of Toluene and Contact Time

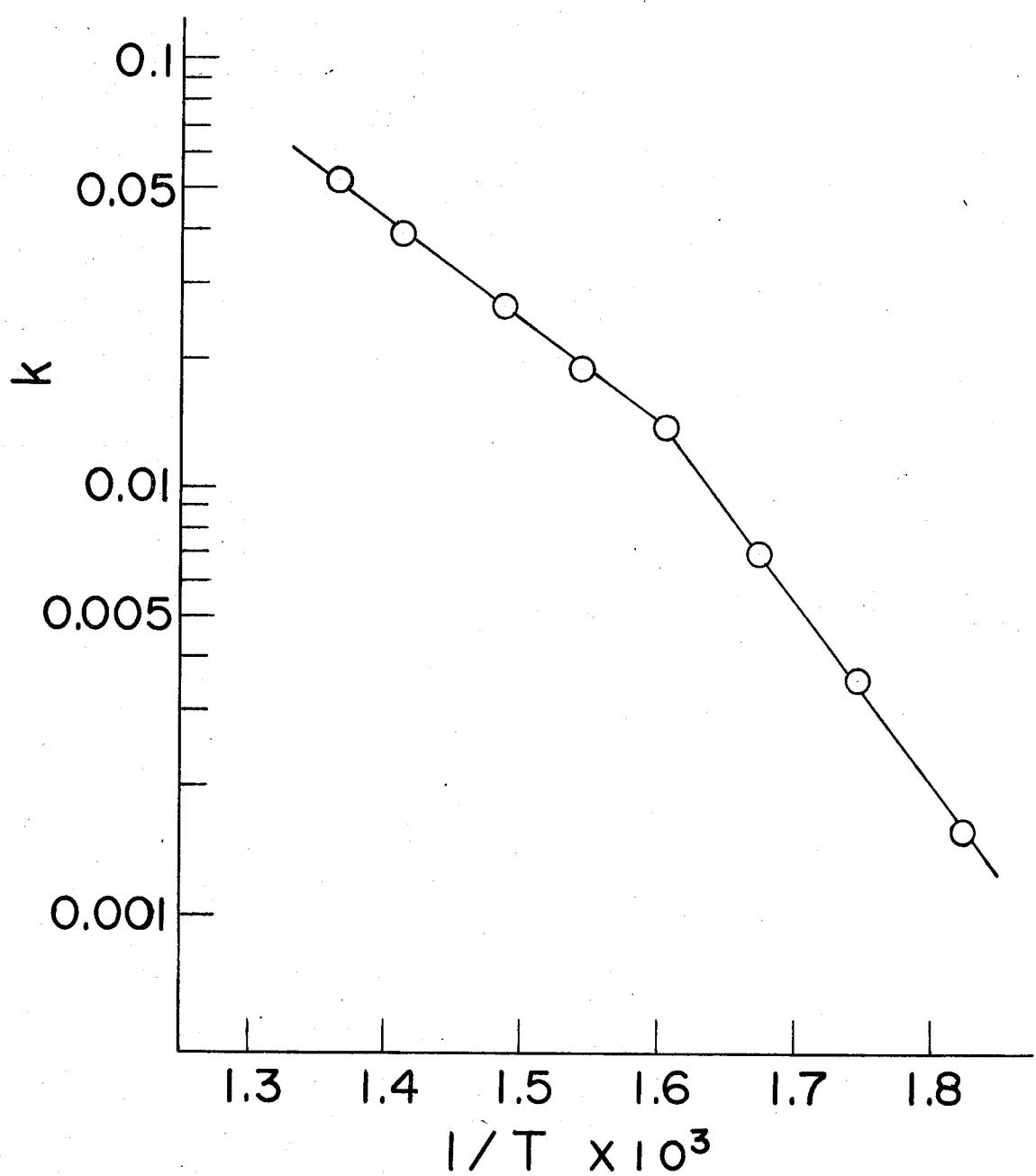


Fig. 5-17 Arrhenius plot

1) ここで考慮しても、第2章で述べたよる幾何学的立体制約にもかかわらず、異性化が充分進行するほど長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均化反応を行なうと、脱メチル化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ます。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下し、3価のCeにおいても活性はBeよりも低下し、Y型ゼオライトにおける傾向と著しく異なっています。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たためである。このことはアンモニアヒドリシンを用いた各種カチオン交換ゼオライトに吸着させ測定した赤外吸収スペクトルより確かめられた。

狭い孔路中の幾何学的抑制を受けながら反応が起こるにかかわらず、生成キシレンの異性体組成は熱力学的平衡と一致しています。これは生成したキシレンがモルテナイト細孔内に異性化に充分な時間滞在していることを示しています。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

となり、高温側では細孔内拡散が反応速度に大きく影響して示されています。

## 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

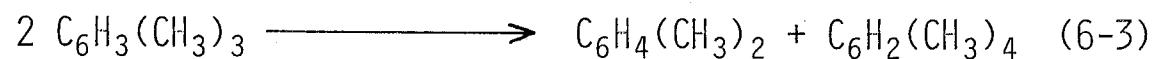
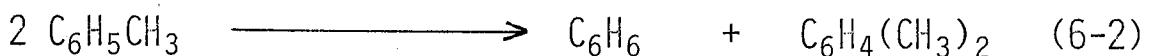
### 6.1 緒言

トルエンの不均化反応で認められたように H 型合成モルデナイトは芳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高い C<sub>9</sub> 芳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が、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 の RE-H-モルデナイト触媒を用いた特許<sup>51)</sup>と、Lanewala, Bolton<sup>52)</sup>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つただけである。

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<br>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ヒトルエンのトランスアルキル化反応による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そ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キシレン生成には平衡論的に有利である。

表 6-2 ヒトルエンヒ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 ( $\chi$ ) | 0.696   | 0.672   | 0.664   | 0.657   | 0.654   |

## 6.2 実験

### 6.2.1 原料

ヒ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異性体などを  
それぞれ含んでいる。

### 6.2.2 触媒

日本化学工業製合成モルデナイト ( $\text{NaM}$ ) 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ガスクロマトグラフを用いて分析  
を行なった。  $C_9$ までの芳香族炭化水素の分析は第2章と同  
い分析条件を用い、 $C_{10}$ 芳香族炭化水素の分析は長さ  
45m、内径 0.25mm のスクアラン (Squalane) 担持ステンレス  
スチール製キャビリーカラムを用いて、温度  $120^{\circ}\text{C}$  の条件下、水素  
炎イオン化検出器により行なった。

### 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、 $\text{H-Me}$   
 $\text{D}$ ナイトは  $600^{\circ}\text{C}$  で 1 時間、 $\text{HY}$  は  $500^{\circ}\text{C}$  で 2 時間、金属カチオ  
ン交換 Y は  $300^{\circ}\text{C}$  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分ないし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ようにて定義する。

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

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

原料供給量の5倍モル量の窒素をキャリアーおよび稀釈剤として用いた。

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それの不均化反応が起こると予想される。そこでトルエンかドリメチルベンゼンそれそれの不均化反応を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、それそれ生成することしか少ない。このことは脱メチル反応や反応生成物の逐次的反応が少ないと示している。

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<br>原料<br>(mol%) | 転化率<br>(mol%) | 収率 (mol%) |     |      |         |      |      | 異性体組成 (%) |      |      |        |        |        |
|--------------------|---------------|-----------|-----|------|---------|------|------|-----------|------|------|--------|--------|--------|
|                    |               | B         | T   | X    | tri-MeB | MeB  | キシレン | 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; 溫度: 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ゝ、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る。高温では原料の不均化反応によって生成すると想われるベンゼン 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想われる。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

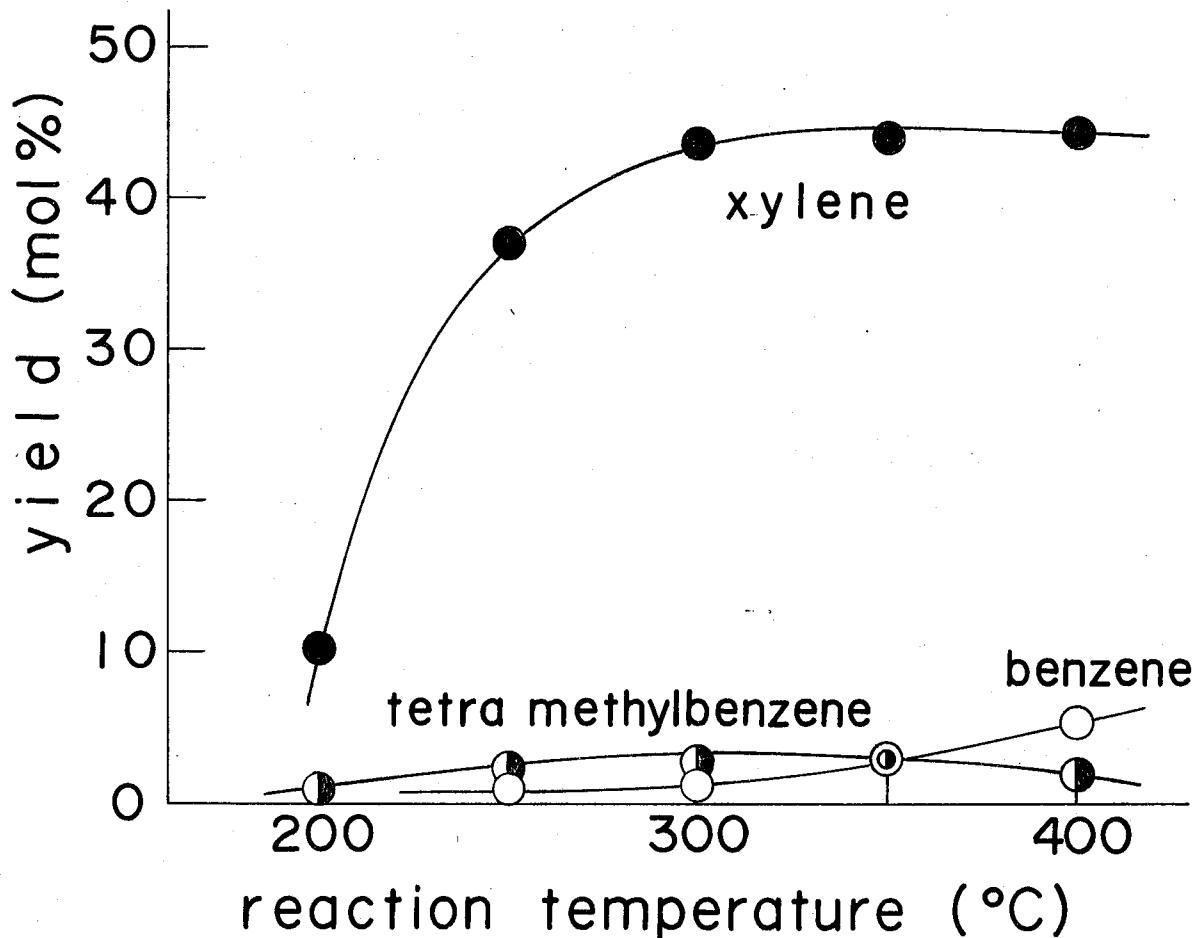


Fig. 6-1 Effect of Reaction Temperature

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

| Reaction<br>Temp. | Conv.      |      | Yield |      |            | Composition |      |      |        |      |      |  |
|-------------------|------------|------|-------|------|------------|-------------|------|------|--------|------|------|--|
|                   | tri<br>MeB | T    | B     | X    | tet<br>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  |  |

ベンゼンや生成キシレンからトルエンが生成していくためである。

以上キシレン収率が高く、原料の不均化や脱メチル化の副反応が少ないので  $300^{\circ}\text{C}$  を最適反応温度としている。

### b) 接触時間

接触時間のパラメーターとして使用した  $\text{W/F}$  を  $30$  から  $240 \text{ g}\cdot\text{hr/mol}$ まで変化させた結果を図 6-2 に示す。  $\text{W/F} = 180 \text{ g}\cdot\text{hr/mol}$  以上ではキシレン収率はほぼ一定となる。この化程度には第 5 章のトルエン不均化反応で見られたか、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、目的生成物の収率を増加することはなく、あたかも平衡状態に達しているかのようにある。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わかる。またトルエンと過剰にするとベンゼンが、逆に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、それ故に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。

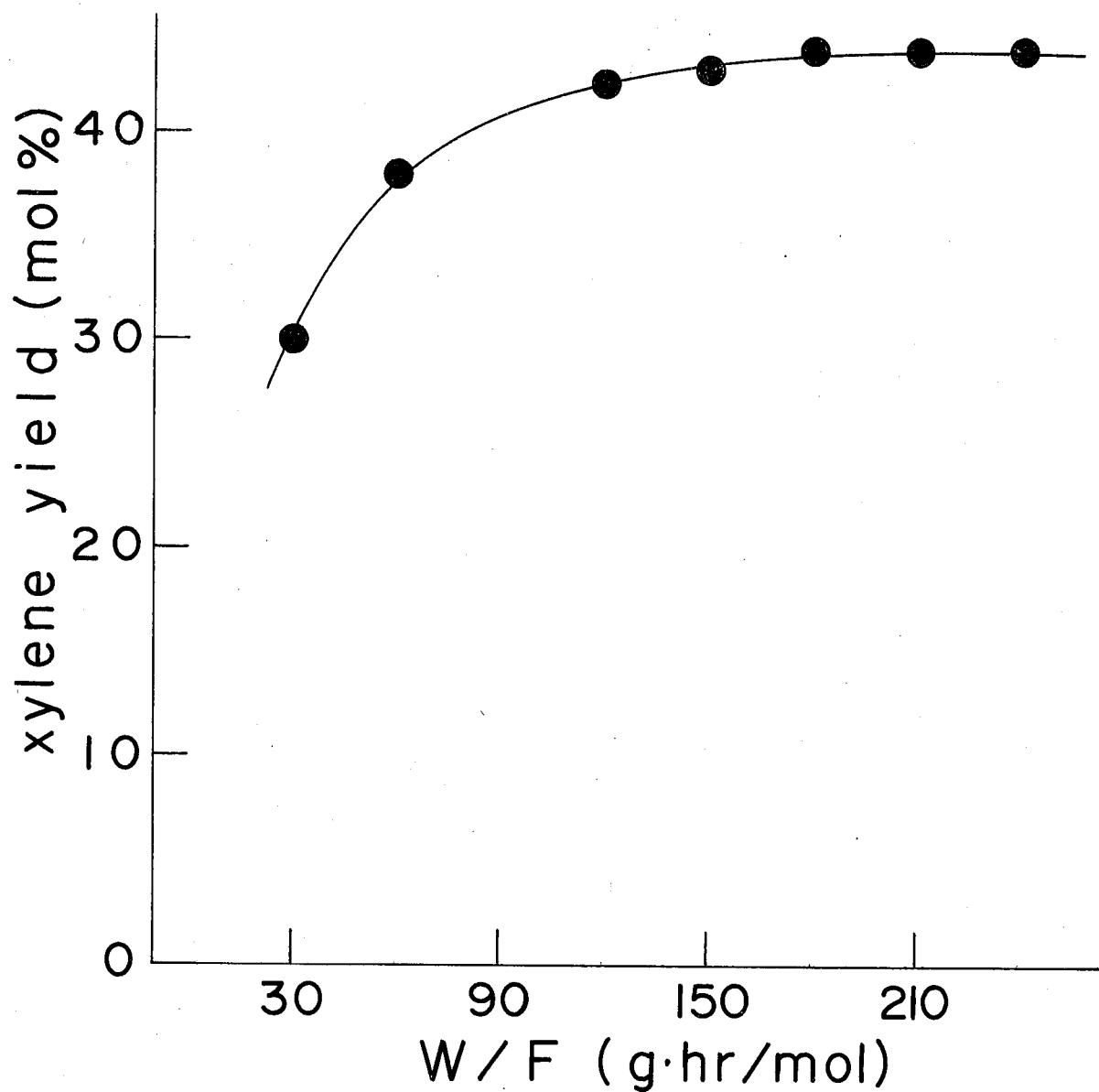


Fig. 6-2 Effect of Contact Time

reaction conditions

catalyst: HM, temperature: 300 °C,

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

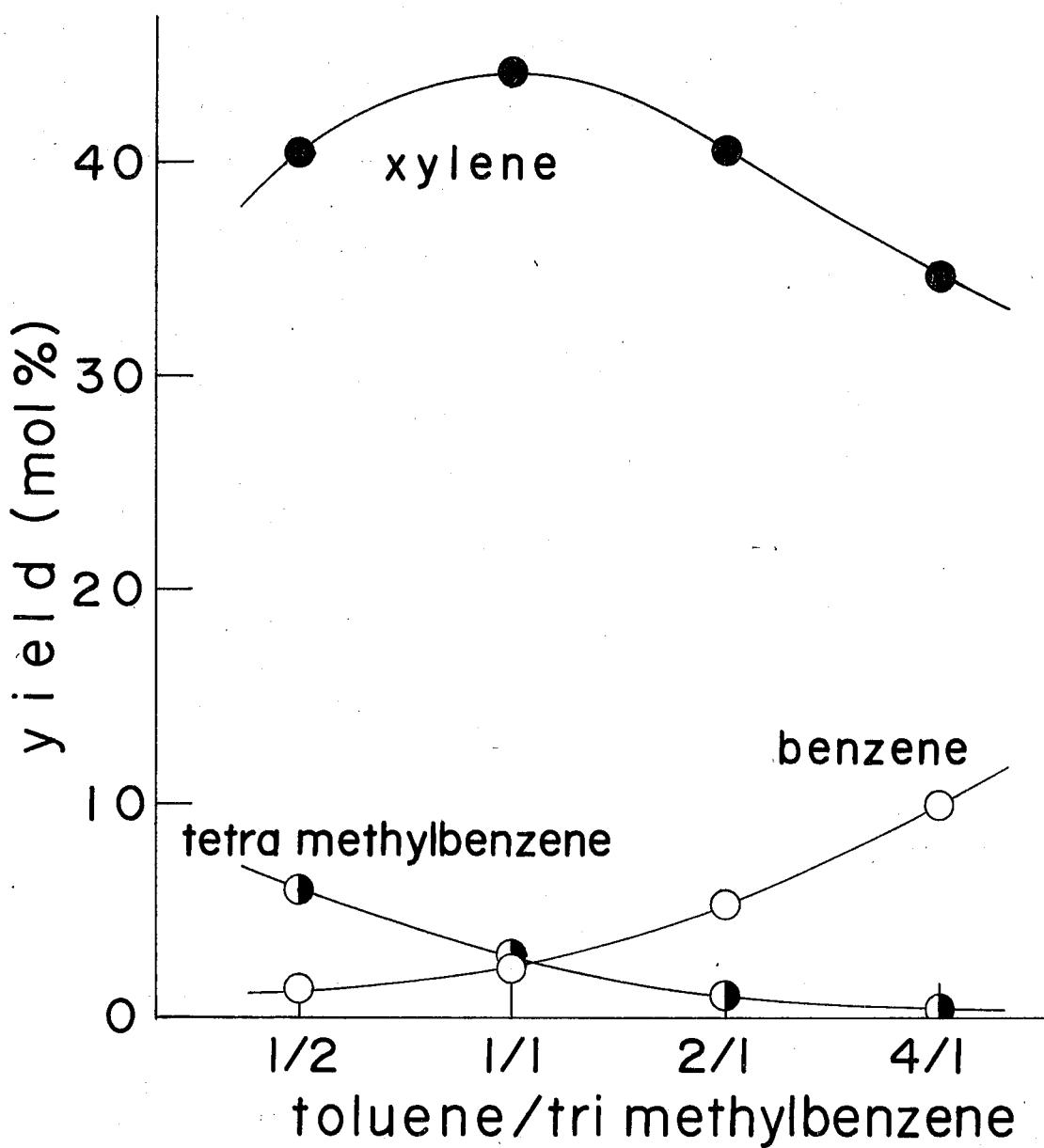


Fig. 6-3 Effect of Molar Ratio of Reactants  
 (toluene/1,3,5-tri methylbenzene)  
 reaction conditions  
 catalyst: HM, temperature: 300 °C, W/F: 180 g·hr/mol.

## 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 $300^{\circ}\text{C}$ , W/F 180 g·hr/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ヒ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<br>オ<br>ラ<br>イ<br>ト | イ<br>オ<br>ン<br>交<br>換<br>率<br>(%) | tui-<br>MeB<br>転化<br>率<br>(mol%) | 収率(mol%) |      |             | 異性体組成 (mol%) |        |        |           |      |     |
|-----------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------|------|-------------|--------------|--------|--------|-----------|------|-----|
|                       |                                   |                                  | B        | X    | tet-<br>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： $300^{\circ}\text{C}$ , W/F: 180 g·hr/mol, トルエン/1,3,5-トリメチルベンゼン：1

Hモルタルの他に 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きやすいと言える。

### 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にて、1,3,5-異性体を代表させて以上の実験を行なってきたが、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-   | 転化率 (mol%) |      | 収率 (mol%) |      | 異性体組成 (%) |      |      |      |      |      |        |        |        |
|--------|------------|------|-----------|------|-----------|------|------|------|------|------|--------|--------|--------|
|        | MeB        | tri- | T         | B    | X         | tet- | MeB  | 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 | 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 | 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 | 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

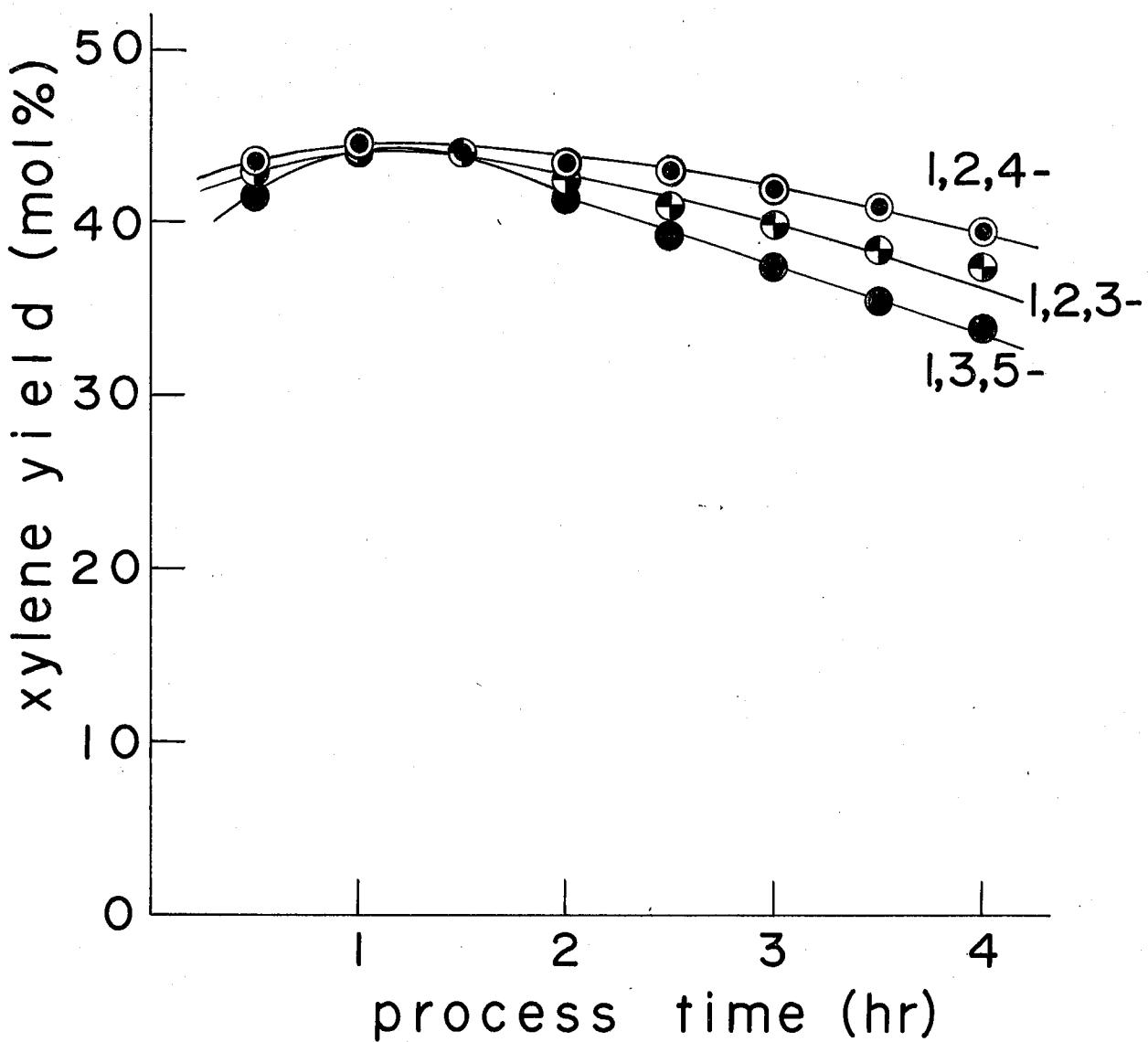


Fig. 6-4 Activity of Each Isomer of Trimethylbenzene  
reaction conditions

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沿うて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むしろやく異性化して、熱力学的平衡組成における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 とする、すなわち温和な条件下にて、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<br>異性体 | 転化率 (mol%) |      | 収率 (mol%) |     | 異性体組成 (%) |         |      |      |      |        |        |        |
|----------------|------------|------|-----------|-----|-----------|---------|------|------|------|--------|--------|--------|
|                | T          | MeB  | tri-B     | X   | tri-MeB   | tet-MeB | 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, HCl/HIM: 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位は  $1,2,4 > 1,2,3 > 1,3,5$  となる。たゞし  $1,2,3$ -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えない。このより異性体間の反応性の相違は、その分子形状とモルデナイトの細孔径との幾何学的な因子で令人づけると思われ、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、ヒリ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なった。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、 $1,2,3$ -異性体からは  $o$ -と  $m$ -キシレンが  $2:1$  の割合でそれそ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。 $1,2$

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は見え、 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-キシレンよりも o- & p-キシレンがそれより生成してい。この事実はトランスアルキル化反応と同時に異性化反応も一部進行していることを示唆する。しかしながら異性化反応の影響が少ないとすれば、以上の結果より、トリアルキルベンゼンからメチル基の移動する順位は生成するキシレンは m- > o- > p- の順位で生成しやすいと推定される。

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<br>異性体 | 転化率 (mol%) |      | 收率 (mol%) |      | 異性体組成 (%) |      |      |        |        |        |      |
|----------------|------------|------|-----------|------|-----------|------|------|--------|--------|--------|------|
|                | tri-       | MeB  | tri-      | tet- | p-        | m-   | o-   | 1,3,5- | 1,2,4- | 1,2,3- |      |
| B              | T          | X    | MeB       |      |           |      |      |        |        |        |      |
| 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  | 1.5       | 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位は、 反応温度 (200°C)において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 つメチル基の

配置の熱力学的安定性でさめられる。すなはちトリメチルベンゼンからメチル基が一→移動して生成するキシレンは  $m \rightarrow o \rightarrow p$  (反応温度  $200^{\circ}\text{C}$  の場合) の順に多い。オトルエンへ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ヒ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  $\alpha$ 位へ移動すると推定される。

#### 6.4 結論

トルエンヒトリメチルベンゼンのトランスアルキル化反応はHモルタルカドヒ HY, CeT フォーシャサイト触媒に用いられる。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、ベンゼンよりトリメチルベンゼンの生成を見られる。原料のトルエンよりトリメチルベンゼンの不均化反応を抑制して、トランアルキル化反応を、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。またベンゼンヒ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

を合せて考慮することによう、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パラ位へ起ると推定して。

## 第 7 章 テルエンとエチルテルエンのトランス 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 C<sub>9</sub> 留分には、トリメチルベンゼンの他にエチルテルエンが大量に含まれている。このエチルテルエンを有効に利用すためにテ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。

エチルテルエンには 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 エチルテルエン異性体の熱力学的平衡組成

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

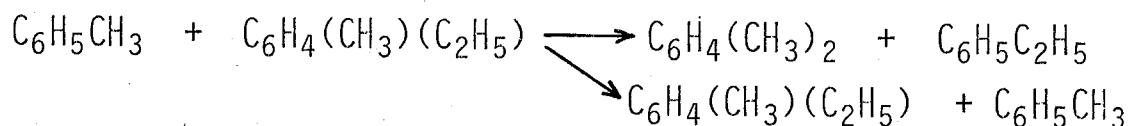
テルエンとエチルテルエンのトランスアルキル化反応およびエチルテルエンの不均化反応を式 7-1 × 7-2 に示す。この他にテルエンの不均化反応も考えられる。

原料エチルテ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ると仮定して、トルエンとエチルベンゼンの  
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)

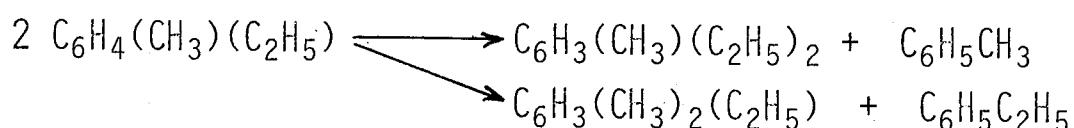


表7-2 トルエンとエチルベンゼンのトランスアルキル化反応

## における平衡転化率

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

エチルベンゼ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シエチルベンゼンとトルエンと、あるいは二メチルエチルベンゼンとエチルベンゼンへ転化する。これはトランスアルキル化反応(式7-1)が選択性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レーティト型セ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ると 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- 各エチルベンゼンとそれとこれ微量含んでいたことがわかった。

### 7.2.2 触媒

日本化学工業製 合成ゼオライト (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 で焼成して得た 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 液状生成物についてのガスクロ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 C<sub>9</sub>までの芳香族炭化水素は セライト 545 担持 ベントン-34 及び DNP 混合液相カラムを以て C<sub>10</sub> および C<sub>11</sub> 芳香族炭化水素はスクアラン (Squalane) キャビリティーカラムをそれぞれ用いて分析した。また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の HM の場合は  $600^{\circ}\text{C}$  で 1 時間、 HY の場合には  $500^{\circ}\text{C}$  で 2 時間 室素気流中でそれぞれ焼成する。また原料芳香族変化水素の 5 倍モル量の窒素をキャリアー 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、ここで用いた收率および転化率の値は経時的に收率が極大値を示した時の値を用いた。  
すなわち收率および転化率の定義は第6章と同様次の通りである。

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

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

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想われる。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  $200^{\circ}\text{C}$  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をそれぞれ等量づつ生成している。しかしその他にジエチルベンゼン、キシレンさらに  $300^{\circ}\text{C}$  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<br>応<br>温<br>度<br>(°C) | 転<br>化<br>率<br>(mol%) | 収 率 (mol%) |      |     |     |         |        |          |           | 異性体組成 (%) |      |      |         |      |      |
|--------------------------|-----------------------|------------|------|-----|-----|---------|--------|----------|-----------|-----------|------|------|---------|------|------|
|                          |                       |            |      |     |     | TRI-MEB | DI-ETB | DIME-ETB | ME-DI-ETB | キシレン      |      |      | エチルトルエン |      |      |
|                          |                       | B          | T    | ETB | X   |         |        |          |           | 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<br>応<br>温<br>度<br>(°C) | 転化率(mol%) |       | 収率 (mol%) |                |                                   |      |      |      |      |                | 異性体組成 |      |         |    |    |  |
|--------------------------|-----------|-------|-----------|----------------|-----------------------------------|------|------|------|------|----------------|-------|------|---------|----|----|--|
|                          |           |       |           |                |                                   |      |      |      |      | C <sub>8</sub> |       |      | エチルトルエン |    |    |  |
|                          | T         | M-ETT | B         | C <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> ~C <sub>11</sub> * | ETB  | P-X  | M-X  | O-X  | P-             | M-    | O-   | 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, HCl/m-エチルトルエン: 1, 触媒: HM.

\* 表7-5 参照

ベンゼンや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思われる。このより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まとまらない。

### 7.3.1 反応条件の検討

エチルトルエン單性体のうちメタ單性体を用い、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°C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C<sub>8</sub>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°Cでは生成するC<sub>8</sub>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、C<sub>8</sub>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°Cでは、トルエンの転化率は見かけ上零になってしまいます。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り、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

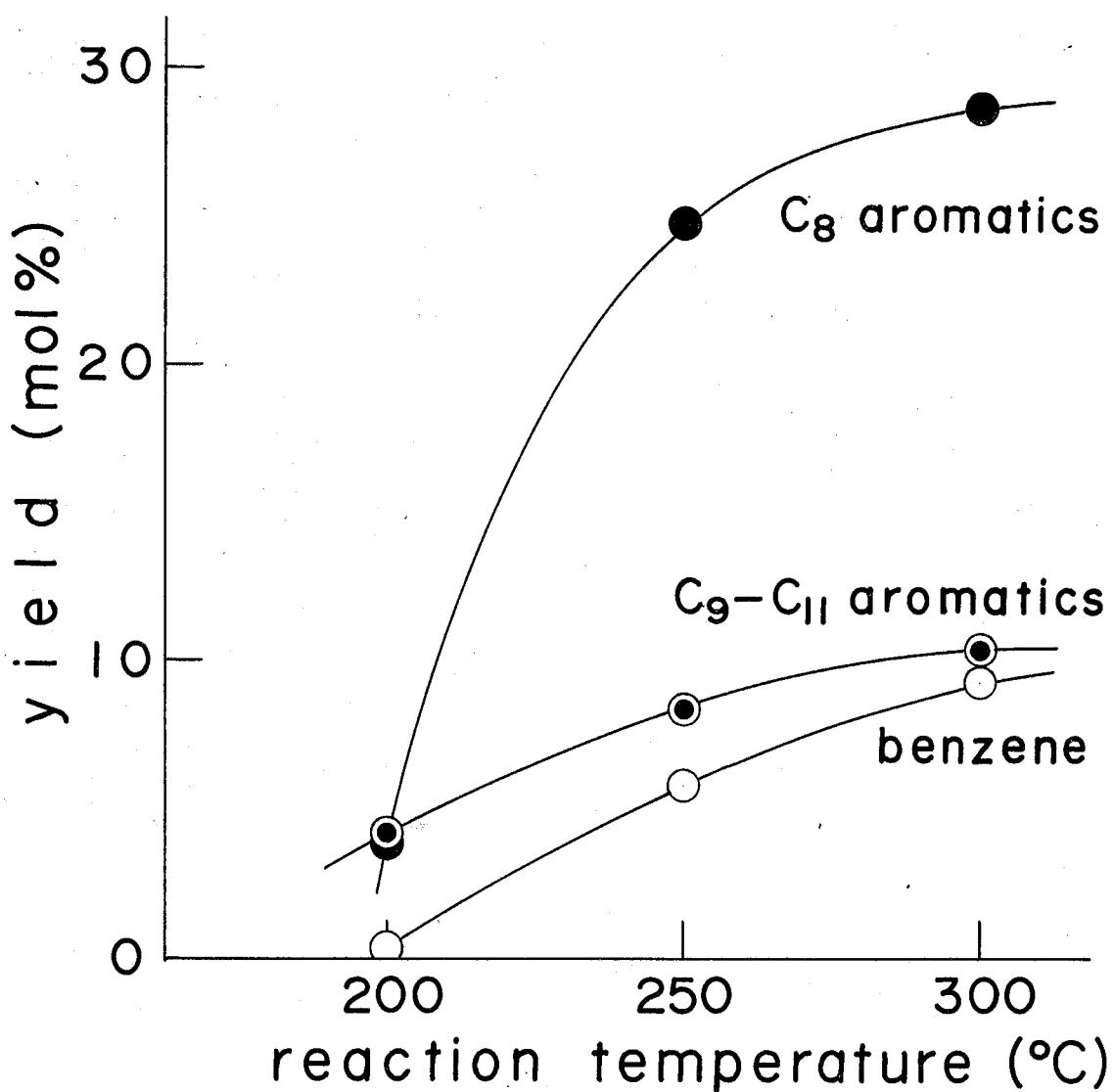


Fig. 7-1 Effect of Reaction Temperature

reaction conditions

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

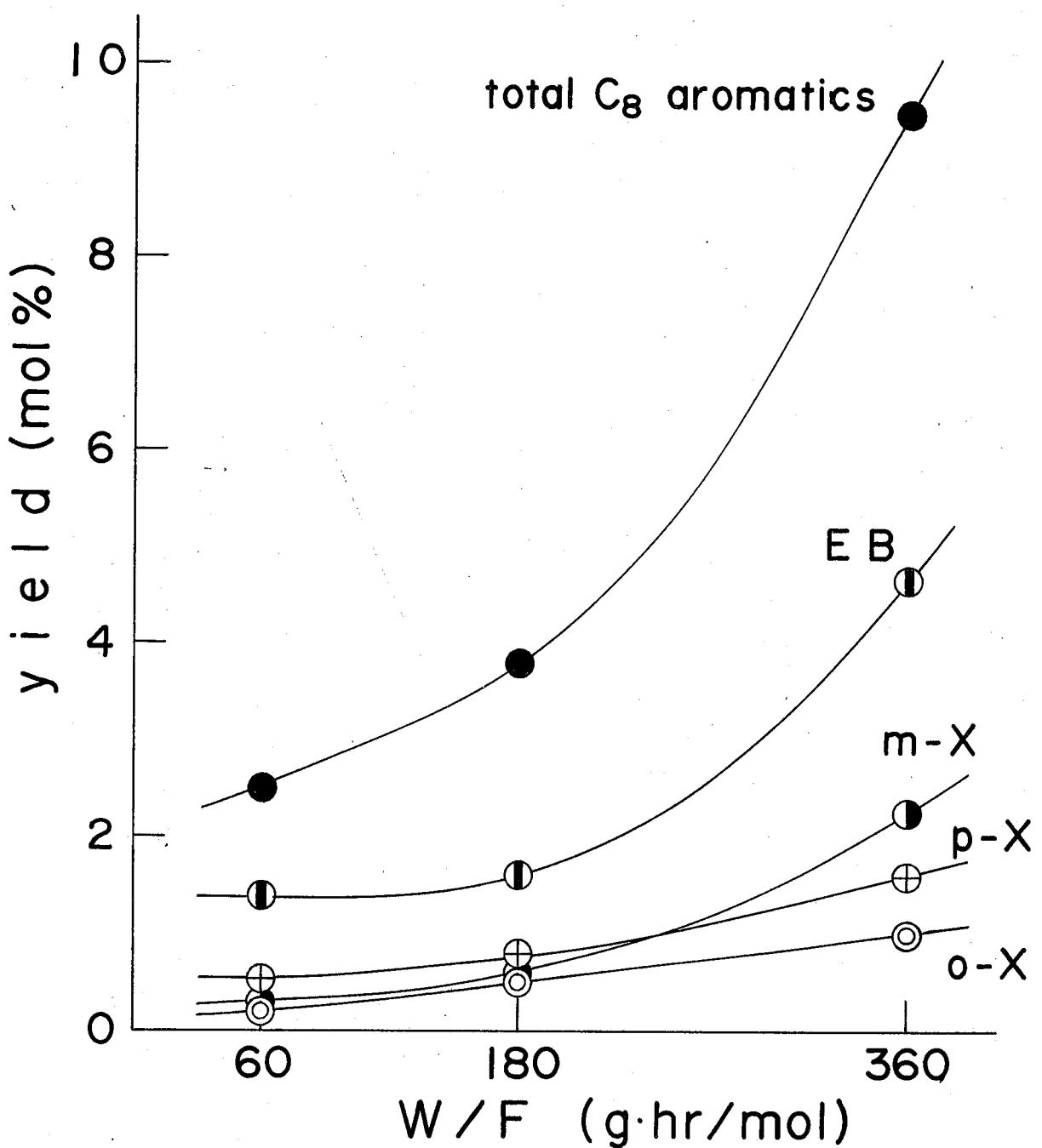


Fig. 7-2 Effect of Contact Time

reaction conditions

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

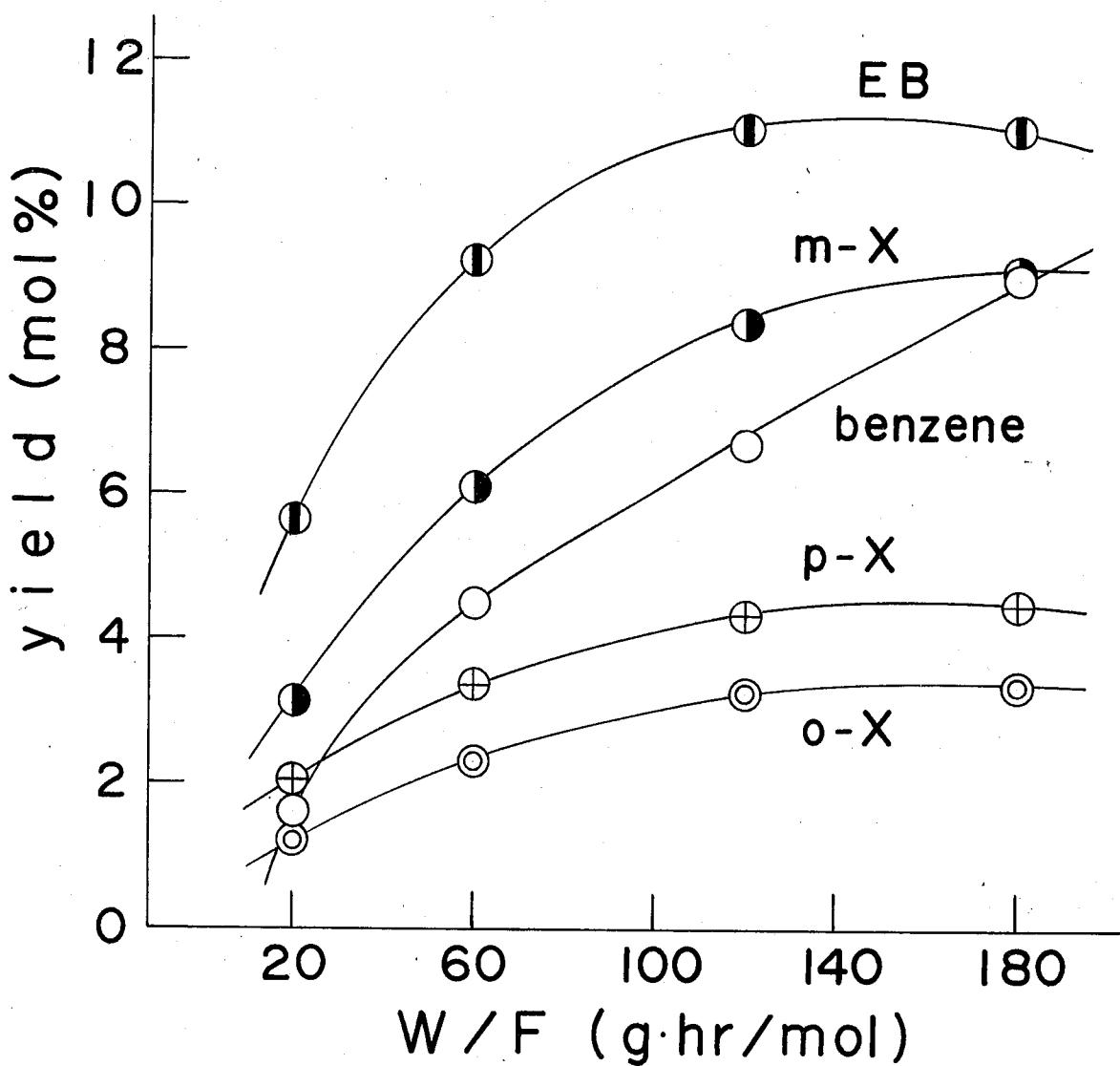


Fig. 7-3 Effect of Contact Time

reaction conditions

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

と図-3に示す。反応温度  $200^{\circ}\text{C}$  では、W/Fによらずエチルベンゼンは生成 C<sub>8</sub> 芳香族中ほぼ 50% を占め、C<sub>8</sub> 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）と同じ傾向にある。

### 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-4と表-5に示す。反応温度  $200^{\circ}\text{C}$ ,  $300^{\circ}\text{C}$  のいずれの場合も生成してくる C<sub>8</sub> 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。 $200^{\circ}\text{C}$  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<sub>8</sub> 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  $300^{\circ}\text{C}$  では、トルエンの比率を大きくしていくと、C<sub>8</sub> 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/ETT<br>(°C) | 反応温度<br>(°C) | 転化率 (mol%) |      | 収率 (mol%) |                | 異性体組成 (%)                         |                |      |      |      |      |      |      |
|---------------|--------------|------------|------|-----------|----------------|-----------------------------------|----------------|------|------|------|------|------|------|
|               |              | T          | ETT  | B         | C <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> ~C <sub>11</sub> * | C <sub>8</sub> | EtB  | P-X  | M-X  | O-X  | P-   | M-   |
| 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 |

\* C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> を含む

反応条件; W/F: 180 g·hr/mol, 触媒: HM

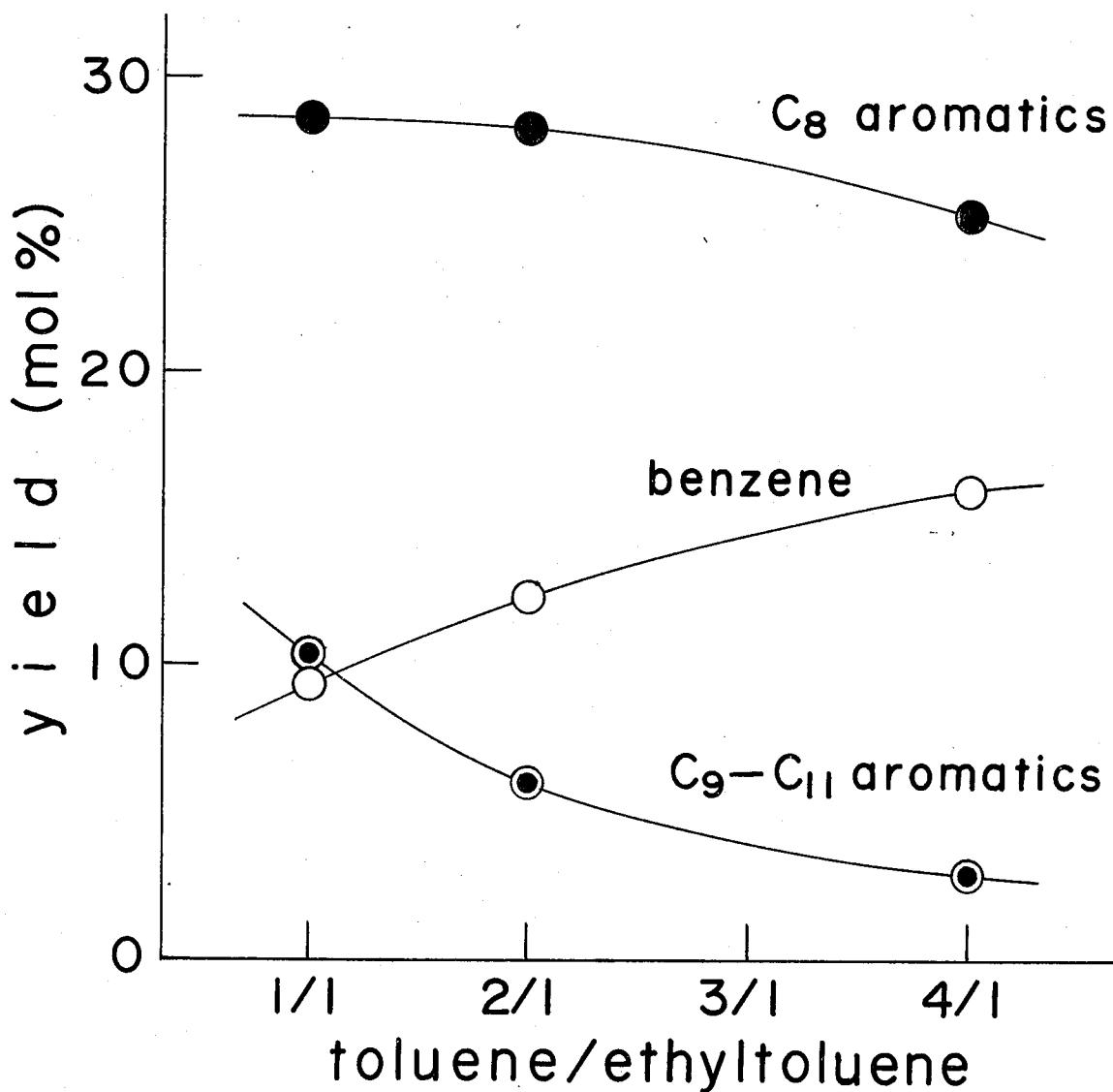


Fig. 7-4 Effect of Molar Ratio of Reactants

(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、 $300^{\circ}\text{C}$ 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 $\text{C}_8$ 芳香族が生成していることわかる。

### 7.3.2 HYセオライトの触媒活性

HYセ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 $300^{\circ}\text{C}$ では $\text{C}_8$ 芳香族の収率はやや少ないとされるが、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つてゐる。一方エチルトルエンの転化率はHM触媒の場合と同程度たとえ、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、 $\text{C}_8$ 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 $200^{\circ}\text{C}$ の場合は、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きず、わずかにエチルトルエンの不均化反応が起るものとみられ、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異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<br>応<br>温<br>度<br>(°C) | W/F<br>(g.h/mol) | 転化率(mol%) |      |     |                | 収率 (mol%)                       |      |      |      | 異性体組成(%) |      |      |      |
|--------------------------|------------------|-----------|------|-----|----------------|---------------------------------|------|------|------|----------|------|------|------|
|                          |                  | T         | ETT  | B   | C <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> ~C <sub>11</sub> | 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  |

\* C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 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<br>触媒        | エチルトルエン不均化<br>HM | m-エチルトルエン不均化<br>HM | トランスアルキル化<br>HM | トランスアルキル化<br>HM | トランスアルキル化<br>HM |
|-----------------|------------------|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 反応温度(°C)        | 300              | 200                | 300             | 300             | 200             |
| W/F (g. hr/mol) | 180              | 180                | 180             | 20              | 60              |
| 生成物<br>(mol%)   | 生成物<br>異性体       | 生成物<br>異性体         | 生成物<br>異性体      | 生成物<br>異性体      | 生成物<br>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m-ヘン         | 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            |

表ワ-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<br>触媒        | トランスアルキル化<br>HM | トランスアルキル化<br>HY | トランスアルキル化<br>HY | トランスアルキル化<br>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<br>量<br>%   | 生成物<br>量<br>%   | 生成物<br>量<br>%   | 生成物<br>量<br>%   |
| 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異性体組成を示す。両触媒とも 1,2,3-トリアルキルベンゼン異性体の生成は認められまい。これは 1,2,3-異性体が熱力学的に非常に不安定であるためと思われる。HY触媒では 1,2,4-異性体の生成より 1,3,5-異性体の生成が多いが、一方 HM触媒では 1,2,4-異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レジエチルベンゼンのそれぞれの異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まいが、Csicsery<sup>53)</sup>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-異性体が最も多く存在するが、個々の異性体中では 1,3,5-異性体が最も安定である。

アルキルベンゼン異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。すなはち HF-BF<sub>3</sub>系触媒および HBr-AlBr<sub>3</sub>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-異性体が多いが、相対塩基度の高い 1,3,5-異性体は強酸と  $\sigma$ -錯体を形成して安定化するために、1,2,4-異性体は 1,3,5-異性体へと異性化し、結果的には 1,3,5-異性体が選択的に生成すると報告され<sup>55) 56)</sup>いる。しかしながら Bolton は Ce-H-Y セ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異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-異性体が主に生成し、セオライトとアルキルベンゼン間の  $\sigma$ -錯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異性体の平衡組成

| 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 Csicsery<sup>54,57)</sup> 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これらの異性化反応を H-モルテンサイト触媒を用いて行ない、生成物中には通常 1,3,5-異性体が非常に少なく、1,2,4-異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-モルテンサイトの有効細

孔径が、不均化反応の中間体である 1,1-ジフェニルエタンのうち、  
1,3,5-トリアルキルベンゼンを生成する中間体のためと大きさよりも小さい  
ためであると推論している。H-モルテンサイトは第5章でも論じて  
おり、その電子云は比較的狭く、アルキルベンゼン異性体について  
分子形状による選択性が現れる可能性は充分あると察われる。

### 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

合成モルテンサイト触媒による、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、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異性体とエチルベ  
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-異性体が、HT触媒を用いた場合には 1,3,5-異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。HT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に対し、HT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<br>(°C) | W/F<br>(g-hy/mol) | B    | T    | EtB  | X    | EtT  | tri-MeB | di-EtB | di-Me-EtB | キシレン | p-   | m- | 0-   | エチルトルエン | トライエチルベンゼン | ジエチルベンゼン | トリエチルベンゼン | 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-エチルベンゼンか<sup>ム</sup>生<sup>ム</sup>る初期生成物であることを示して<sup>ム</sup>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<sup>ム</sup>いと考えられる。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。そして 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   | E <sub>t</sub> B | X    | E <sub>t</sub> T | tri-MeB | di-E <sub>t</sub> B | di-Me-E <sub>t</sub> B |
| 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<sup>ム</sup>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

媒でにはキシレン各異性体の反応性にはそれほど大きさ相違は認められない。しかししながら 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、 $O \rightarrow m \rightarrow p$  の順であることがわかる。そこで "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さ反応性のために優先的に反応するために、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の反応性に差がありため、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とともに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 モルテナイトでは、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。そしてトライアルキルベンゼンの場合、最も分子径の大きい 1,3,5-異性体はその生成および反応性に関する最も不利となる。これはトルエンとトライ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-トリエチルベンゼンが最も反応性かの位、結果はあらわれている(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マルキル化反応では、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とのトランスマルキル化における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季孔構造との幾何学的因素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マルキル化反応を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マルキル化反応よりも自身での不均化反応が起きやすい。

HY触媒はHM触媒に比較してトランスマルキル化反応の活性は小さい。また二の二種類の触媒では、生成するトリアルキルベンゼンの異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-異性体が、一方HM触媒では1,2,4-異性体が主生成物となる。この傾向はキシレン各異性体とエチルベンゼンのトランスマルキル化反応で生成するジメチルエチルベンゼンの異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活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め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-キシレンが異性化して生成する o-キニ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 触媒の粒子構造との幾何学的な要因によるものである。

## 第 8 章 総括

触媒化学の実験的目的是、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 % の選択性で合成することは、資源の有効利用および自然破壊の速度を遅すためにもぜひ達成されなければならぬ課題である。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、今まで單にその強い固体酸性にのみ注目して、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ことができた。またこの点にして、併巻反応や逐次反応などの副反応を可能なかぎり抑制することができ、主反応における触媒作用を鮮明にし、その本質の解明に大きく資することができた。著者は合成ゼオライトである合成モリテナイト、X や Y フォーシャイトをそれと/or 各種のカチオンで交換し、トルエンのアルコール および アルテヒドにおけるアルキル化反応、トルエンの不均化反応、それにトルエンと C<sub>9</sub> 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、各反応における 固体酸性および 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、それより知見を得た。

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 $H^+$ がイオン交換することによって発現する強い固体酸性を利用して、トルエン、アルコールに対する核アルキル化反応を行った。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重活性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、その細孔しかアルキルベンゼンの分子径に近いため、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効果は、C<sub>3</sub>およびC<sub>4</sub>のアルキル基を有するアルキルトルエンにおける重活性化が側鎖アルキル基のカルボニウマイオンとの安定性よりも、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重活性化反応を抑制しつつ、アルキル化反応を促進することができた。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観出した。

第4章ではゼオライト触媒のもつ一つの特徴である、イオ

ン交換による金属イオンを固体表面上に安定に分散させることがで  
きる性質を利用して、トルエンの側鎖メチル基へのアルキ  
ル化反応を行つた。この反応は Li を除くアルカリ金属イオ  
ン交換ゼオライト触媒によつて進行し、メタノールおよびホルムアル  
デヒドによつてトルエンはアルキル化され、ステレンおよびエチル  
ベンゼンを生成する。この反応におけるアルカリ金属ゼオライトの  
触媒作用を以下のように推定した。すなわち 魔気陰性度の小さな  
アルカリ金属は ケイイオンが ゼオライト格子中の四配位 Al と結  
合した際、電子を Al の方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 この塩基点によつて、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  
金属カチオンによつて安定化され、アルデヒド ゼオライトのアルキル化剤  
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。これはピリジンおよび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ところ 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網孔内部

に突き出して、芳香族の細孔入へ、進入を妨害しているためである。このよ3)は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マレキル化反応を、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マレキル化反応をそれぞれ行った。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質との幾何学的因素による影響がはつきりとあらわれる。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うち最も分子径の大さい1,3,5-三重性体は、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、それだけ抑制されるこれがHTで触媒として用いた場合の結果、照合することにより明白にする。

このよ3)は合成セ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って、選択性をアルキル化反応を行ない、セオライトの触媒作用の一端を明らかにすると共に、トルエンおよびC<sub>9</sub>芳香族炭化水素を、工業的により利用価値の高い、キニレン、スキ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る。

## 参考文献

- 1) Weisz,P.B., Frellette,V.J., J. Phys. Chem., 64, 382, (1960)
- 2) Weisz,P.B., Frellette,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, 化學工業, 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, 堀内弘, 黄慶雲, "木工マニュアル" 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); 王虫介太, "電氣化学" 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, 広渕, 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) Ffilette,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、終始御熱心と御指導を  
いたしました 東京工業大学 原 伸宜 教授に心からの  
謝意を表します。

また本研究にあわせ、実験に、討論に共に参加して  
いたしました 原研究室 山崎 良氏, 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 吉寛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、御示唆いただいた  
原研究室の方々に感謝と御礼申し上げます。