

Core-Shell 型ゼオライト触媒を用いた軽質炭化水素の芳香族化

(岐阜大工) ○ (学) 馬淵公太・(正) 宮本学*・(正) 上宮成之

1. 緒言

従来、石油化学の基幹原料である、芳香族炭化水素のベンゼン、トルエン、キシレン (BTX) は商業的に広く製造され、中でもパラキシレンの市場需要は非常に大きい。BTX合成では、MFI型ゼオライトにガリウムを組み込んだHGaAlMFIが軽質炭化水素の芳香族化反応に高い活性を示すことが報告されている⁽¹⁾。本研究では、HGaAlMFIの外表面を固体酸点の有さない silicalite-1 で被覆したCore-Shell型ゼオライト触媒を用いることで、軽質炭化水素からパラキシレンを選択的に高収率で合成することを目的とした。

2. 実験方法

シリカ源をオルトケイ酸テトラエチル、アルミナ源を硝酸アルミニウム、ガリウム源を硝酸ガリウム、構造規定剤を臭化テトラ-*n*-プロピルアンモニウム(TPA-Br)、塩基性触媒に水酸化ナトリウム、pH調製に硝酸を用いて、Si/Al= 50、Si/Ga= 50、Na₂O/Al= 10、TPA-Br/Al= 20、H₂O/Al= 4800 の前駆体溶液を調製し、180℃、24 時間、水熱合成を行うことにより NaGaAlMFIを得た。合成物をろ過し、550℃、15 時間焼成した後に、既報⁽²⁾に従って、silicalite-1 コーティングを行った。得られた触媒をプロトン型とした後、固定層流通式反応器を用いて、原料ガスをプロパンとし、反応温度 550℃で反応試験を行い、触媒性能評価を行った。

3. 結果と考察

Table 1 に反応試験の結果を示す。両触媒ともガリウムを含有していることから、生成物中のBTX割合が比較的高い結果となった。また、キシレン選択性に注目すると、コーティングの前ではパラキシレン選択性はそれほど高くない。これは、ゼオライト外表面酸点における生成パラキシレンの異性化が影響しているものと考えられる。一方、コーティング後では、パラキシレン選択性の向上とともに、より分子量の大きな芳香族の減少と、細孔径よりも小さな分子径を有するナフタレンの増加が認められた。これはsilicalite-1 コーティングによって外表面酸点が減少し、反応が主にMFI細孔内で起こっていることに起因する。しかしながら、silicalite/HZSM-5を用いたトルエンのアルキル化反応において、ほぼ 100%のパラキシレン選択性が達成されている⁽³⁾ことから、本触媒でのパラキシレン選択性は十分ではない。この理由としては、silicalite-1 コーティング中におけるHGaAlMFIからのアルミニウムおよびガリウムの溶出が挙げられる。特に、MFI

骨格内に存在するガリウムは焼成時に格子骨格から脱離すること⁽³⁾が知られており、焼成中に脱離したガリウムがsilicalite-1 コーティング中に合成溶液中に溶出し、再度、結晶内に取り込まれることが考えられる。その結果、結晶外表面に酸点が生じることとなり、パラキシレン選択性が低下したと推測される。

Table 1 Product distribution on aromatization of propane over silicalite-1 coated and uncoated HGaAlMFI catalysts

	uncoated zeolite *	coated zeolite **
conversion [%]	15.1	19.1
composition [mol%]		
C1	16.5	27.8
C2	4.0	9.3
C2=	18.1	16.9
C3=	26.5	16.6
C4	2.7	1.6
C4=	3.0	2.1
benzene	11.2	8.7
toluene	11.2	10.6
xylene	4.3	2.7
naphthalene	0.8	2.8
other aromatics	1.7	0.9
selectivity [%]		
<i>p</i> -xylene	42.3	84.5
<i>m</i> -xylene	43.4	11.7
<i>o</i> -xylene	14.3	3.8

*W/F = 14.3 g-catalyst min C·mol⁻¹**W/F = 105.0 g-catalyst min C·mol⁻¹

4. 結言

ガリウムを含有する MFI 型ゼオライト HGaAlMFI への silicalite-1 コーティングにより、軽質炭化水素からパラキシレンを選択的に合成できることがわかった。更なる選択性向上のために格子からのガリウムの溶出を抑制するなど、合成条件の最適化が必要である。

5. 謝辞

本研究は、(社)石油学会「研究助成金」の援助を受けて行われたものである。

参考文献

- (1) V. R. Choudhary et al., *Appl. Catal. A* 1997, **162**, 239
- (2) D. V. Vu et al., *J. Catal.* 2006, **243**, 389
- (3) K. Nishi et al., *Appl. Catal. A* 2002, **223**, 187

*Tel/Fax:(058)293-2588, E-mail:m_miya@gifu-u.ac.jp