

ゼオライトを用いた非定常反応操作による機能性ポリマー前駆体の形状選択的合成

(鹿大院理工) ○ (学) 廣原貴和子・(学) 井上聰憲・(正) 筒井俊雄*・(正) 伊地知和也

1. 緒言

2,6-ジメチルナフタレン(DMN), デュレンなどの位置対称的環状炭化水素化合物は、機能性ポリマーの合成中間体として重要である。これらの合成法として、ZSM-5の形状選択性を利用したアルキル化反応がある。ZSM-5はベンゼン環やナフタレン環の幅とほぼ同等のサイズの酸素十員環の細孔径を有している。この形状特性により細孔内酸点において、2,6-DMNやデュレンを選択的に合成することができる¹⁾。しかし、ZSM-5結晶の外表面にある酸点では非選択的反応が起こり、このような選択性を低下させてしまう。

そこで、外表面に酸点の無いZSM-5を調製するため液相中における結晶成長作用を用い、核となる種結晶にZSM-5、成長層にシリカライトをエピタキシャル成長させることで、内部と表面の組成が異なる傾斜組成ZSM-5の調製²⁾を行った。この傾斜組成ZSM-5(SZ)を用いることで選択性が向上し、また、非定常反応操作を適用することで転化率の向上が期待できる。

本研究では、ZSM-5およびSZを用い、非定常法による転化率向上効果と、SZによる選択性向上効果について検討した。

2. 実験

2.1 傾斜組成ZSM-5の調製

種結晶としてZeolyst社製のZSM-5(Si/Al=27)、結晶成長用シリカ源に水ガラス、テンプレートとしてテトラ-n-プロピルアンモニウムブロミド(TPAB)を用いた。水熱合成後、水洗、焼成、イオン交換によりプロトン型にして実験に用いた。

2.2 定常反応実験

ZSM-5及び調製したSZを使い、2-MN、1,2,4-TMB(トリメチルベンゼン)を原料としたメタノールによるメチル化反応実験を、それぞれ350°C、400°Cで3時間行った。生成物は1時間ごとに回収し、ガスクロマトグラフにより分析した。

2.3 非定常反応実験

同様にZSM-5及びSZを使用した。SZの場合、核のZSM-5部分の細孔容積Vに対し、原料供給量との比F/V[ml/ml]の値を変え、1サイクルあたり20分間の非定常反応を行った。生成物はガスクロマトグラフにより分析した。

3. 結果と考察

2-メチルナフタレンのアルキル化

定常反応操作において、傾斜組成ZSM-5(SZ)の選択性は80%以上と、ZSM-5の50%程度に比べ顕著な向上が見られた。また、非定常反応操作によって転化率は最大6倍程度の向上が実現できた。しかし、Fig.1に示すようにF/Vの値が1以上になると転化率は減少した。これは、F/V>1では活性の無いシリカライト層にまで原料が供給されているためと考えられる。

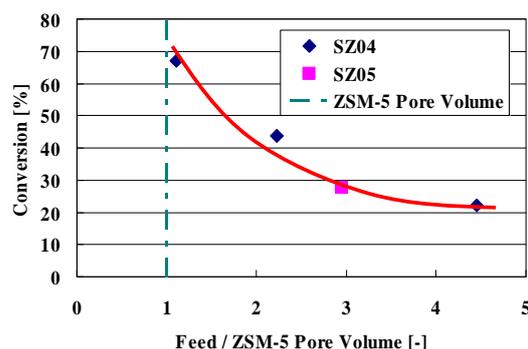


Fig. 1 2-MNの非定常メチル化における転化率に対するF/Vの影響

1,2,4-トリメチルベンゼンのアルキル化

Fig.2に示すように、非定常法を用いることでアルキル化率とデュレン収率が大きく向上し、またSZを用いた場合、生成したテトラメチルベンゼン中のデュレンの割合が増大した。

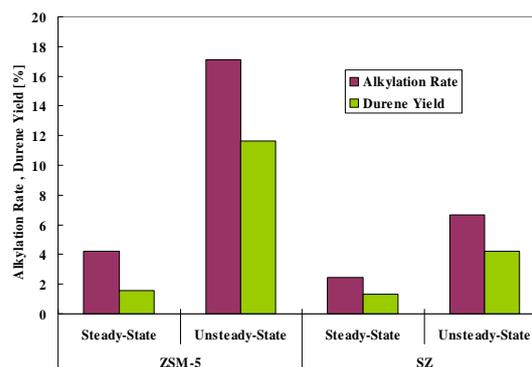


Fig.2 1,2,4-TMBのアルキル化

参考文献

- 1) J. Weitkamp, M. Neuber, Studies in Surface Science and Catalysis, **60**, 291-301 (1991)
- 2) 高橋祥子, 鹿児島大学卒業論文(2005), 森本晋太, 同大学院修士論文(2008)

E-mail: tsutsui@cen.kagoshima-u.ac.jp