

《 解 説 》

Core-Shell型ゼオライトを用いたパラキシレン合成

宮本 学*, 西山 憲和**

* 岐阜大学工学部機能材料工学科, ** 大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻

パラキシレンは付加価値の高い物質である一方で、その製造においては、キシレン異性体分離コストが高いという課題がある。本研究では、MFI型ゼオライトZSM-5を触媒として用い、その外表面を同じMFI型の純シリカゼオライトsilicalite-1で被覆することにより、パラキシレンを極めて高い選択性で合成できることを見出した。通常のZSM-5は転化率の増大とともにパラ選択性が大幅に低下するのに対して、本触媒では高転化率においても優れたパラ選択性を示すことがわかった。また、silicalite-1で被覆することによって、触媒劣化が抑制される効果も見出した。silicalite-1層の厚みは、細孔の存在する a 軸および b 軸方向に対して薄く、ZSM-5結晶上にエピタキシャルに成長しており、このような構造が触媒性能に大きく影響していることがわかった。本手法では、同じMFI構造のゼオライトの結晶成長により容易に結晶外表面の酸点を不活性化させ、ゼオライト本来の形状選択性を発揮させることができた。今後、異種構造のゼオライトのコンポジットを含め、様々なゼオライトに対して応用できるものと期待される。

キーワード：ZSM-5, silicalite-1, core-shell, p -xylene

1. はじめに

ベンゼン、トルエン、キシレンは化学工業における基幹原料として重要な役割を担っている。中でも、パラキシレンはPET樹脂、繊維の原料として使用されるテレフタル酸の原料となるため、その付加価値は高い。経済産業省によると、2008年における全世界のパラキシレン需要は24.8百万トンであり、2014年には34.8百万トンと毎年5%以上の伸び率を示すと予想されている。特に、隣国中国では、2014年までの需要の年平均伸び率は13%以上と極めて高く、日本におけるパラキシレン生産量も堅調に伸びていくものと思われる。

キシレンは一般に、ナフサの改質油のC₈留分およびトルエンの不均化によって製造される。得られた混合キシレンはパラキシレン分離工程に送られ、パ

ラ体のみ選択的に分離することにより高純度パラキシレンが製造される。一方、分離後のオルトおよびメタキシレンはキシレン異性化工程へと回されたのち、再度、パラキシレン分離工程に戻すことによりパラキシレンを回収している。このように、パラキシレン製造工程は、分離後のキシレン異性化による再生工程の繰り返しを伴うため、エネルギー消費が非常に大きい。これは、熱力学的平衡におけるパラ選択性(キシレン異性体中のパラキシレン比率)が低い(p -: m -: o - = 23: 53: 24@500℃)ことが主要な原因となっている。

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

受理日：2010年9月10日

〒501-1193 岐阜市柳戸1-1 岐阜大学工学部機能材料工学科

E-mail: m_miya@gifu-u.ac.jp

れまでも、パラキシレン選択性の向上を目的として、様々なZSM-5外表面処理法¹⁻³⁾が数多く報告されている。しかし、完全に外表面酸点を覆うことは難しく、高いパラ選択性を高転化率条件下で維持することはできていない。これまでに著者らは、触媒機能を有するZSM-5結晶の周りを、触媒機能をもたないゼオライトであるsilicalite-1でコーティングし、結晶外表面の活性点を不活性化させる手法について研究を進めてきた。本解説では、Core-Shell型ゼオライト触媒の合成手法とその結晶構造、およびパラキシレン合成における触媒特性について詳細に述べる。

2. Core-Shell型ゼオライトの触媒特性⁴⁻⁷⁾

2.1 転化率とパラ選択性

核となる触媒にはプロトン型ZSM-5（東ソー株式会社、結晶径：3 μm 、Si/Al = 108）を用い、水熱合成法によりZSM-5外表面へのsilicalite-1コーティングを行った（以下、silicalite/ZSM-5と呼ぶ）。水熱合成はフェームドシリカ、水酸化テトラプロピルアンモニウム（TPAOH）を用いて、1.0 SiO₂: 0.12 TPAOH: 4.0 ethanol: 60.0 H₂Oの組成で調製した前駆溶液とZSM-5結晶粉末を混合し、180℃で24時間の条件で行った。図1にsilicalite-1コーティング前後のSEM像を示す。コーティング前後における結晶径の変化はほとんど認められないものの、その外観は大きく変化している。しかしながら、silicalite-1コーティング後もその外観は単結晶のように見えることから、核となるZSM-5上にsilicalite-1が二次成長していることがわかる。ZSM-5結晶上でのsilicalite-1の成長過程およびその結晶構造については後で詳しく述べる。

silicalite-1被覆前後の触媒を用いてトルエンのメ

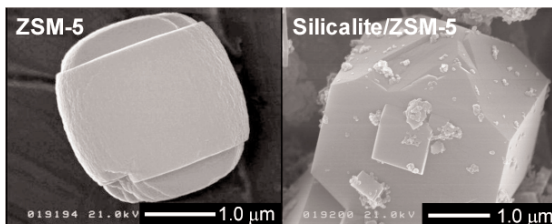


図1 SEM images of uncoated ZSM-5 and silicalite/ZSM-5.

タノールによるアルキル化を実施した。その結果を表1にまとめた。silicalite-1コーティング前のZSM-5の場合、所定の反応条件において、トルエン転化率42.7%、パラ選択性63.1%であったのに対して、silicalite/ZSM-5では同反応条件において、転化率37.2%、パラ選択性98.9%と極めて高いパラ選択性を示した。このような高いパラ選択性を示すにも関わらず、トルエン転化率の低下はわずかである点が特徴的である。また、図2にZSM-5およびsilicalite/ZSM-5の各転化率におけるパラ選択性を示す。ZSM-5では、トルエン転化率の上昇とともにパラ選択性が大きく低下するトレードオフの関係を示す。一方、silicalite-1で被覆した触媒では、転化率の増大にともなうパラ選択性の低下は見られず、安定してほぼ100%近いパラ選択性を示した。

MFI型ゼオライト細孔内におけるキシレン異性体の拡散係数は、*o*-: *m*-: *p*- = 10: 1: 1000とパラ体の拡散が最も速い⁸⁾。Weiは、この拡散速度の差によって高いパラ選択性が発現すると報告しており⁹⁾、丹羽らも同様の結論を導き出している¹⁰⁾。一方、外表面および細孔開口部付近の非形状選択的酸点によるキシレン異性化反応の寄与がパラ選択性に大きく影響するとの報告¹¹⁾もなされており、この二つの要因が相互に影響し、最終的なパラ選択性が決まるこ

表1 Product distribution in toluene alkylation over uncoated ZSM-5 and silicalite/ZSM-5.

	Silicalite/ ZSM-5	ZSM-5 Thermodynamic equilibrium	
Reaction temperature [K]	673	673	
W/F [kg-catalyst h mol ⁻¹]	0.06	0.06	
Conversion of toluene [%]	37.2	42.7	
Product composition [%]			
benzene	0.2	0.4	
<i>p</i> -xylene	34.8	24.5	
<i>m</i> -xylene	0.3	9.8	
<i>o</i> -xylene	0.3	4.6	
ethylbenzene	0.1	0.1	
<i>p</i> -ethyltoluene	0.7	0.4	
<i>m</i> -ethyltoluene	0.0	0.2	
trimethylbenzene	0.8	2.7	
Fraction of xylenes [%]			
<i>p</i> -xylene	98.9	63.1	23
<i>m</i> -xylene	0.7	25.2	53
<i>o</i> -xylene	0.4	11.7	24

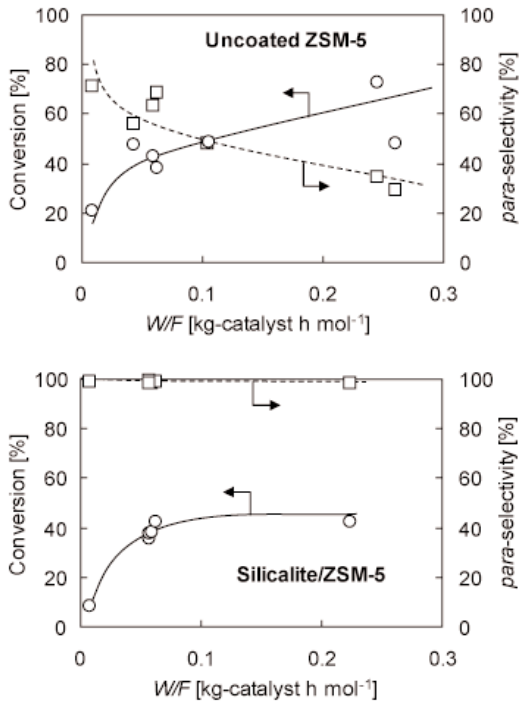


図2 Toluene conversion and *para*-selectivity in toluene alkylation with space time. $T = 673 \text{ K}$, $[\text{MeOH}]/[\text{toluene}] = 1.0$, reaction time = 60 min.

とが増田らによって詳細に検討されている¹²⁾。このことから、ZSM-5におけるトルエン転化率とパラ選択性が示すトレードオフの関係は以下のように説明される。細孔内においてパラ体の拡散速度が大きいことから、低接触時間では高いパラ選択性を示すが、接触時間の増加とともに外表面酸点における異性化の寄与が相対的に大きくなり、結果としてパラ選択性は低下する。これに対して silicalite/ZSM-5 では、silicalite-1層がZSM-5結晶の外表面酸点を不活性化することによりパラキシレン異性化が抑制され、極めて高いパラ選択性が得られたと考えられる。表1に示すように芳香族類の生成物分布を比較すると、silicalite/ZSM-5ではメタエチルトルエンやトリメチルベンゼンなど、MFI型ゼオライトの細孔径よりも大きな分子径を有する物質の生成が減少しており、ゼオライト外表面酸点における反応の寄与が小さくなっていることがわかる。

そこで、コアとなるZSM-5の結晶径が触媒性能に与える影響について検討した⁷⁾。図3に silicalite-

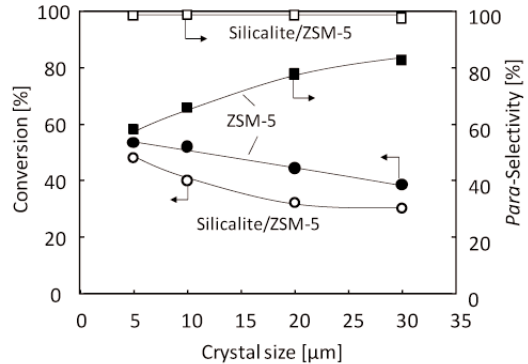


図3 Toluene conversion and *para*-selectivity in toluene alkylation as a function of crystal size of the zeolite catalysts. $T = 673 \text{ K}$, $W/F = 0.14 \text{ [kg-cat h mol}^{-1}\text{]}$, $[\text{MeOH}]/[\text{toluene}] = 1.0$, reaction time = 60 min. Filled symbol: ZSM-5, Open symbol: silicalite/ZSM-5.

1 被覆前後におけるトルエン転化率およびパラ選択性と結晶径との関係を示す。未被覆のZSM-5では結晶径の増大にともない、転化率の低下およびパラ選択性の増加がみられた。これは先に述べた通り、細孔内拡散距離の増大および外表面酸点における異性化の寄与の低下が原因として考えられる。一方、silicalite/ZSM-5では、結晶径によらず95%以上の高いパラ選択性を示した。また、転化率はコーティングにより低下するものの、他の修飾法と比較して十分に高い値を示した。SEMから見積もった silicalite-1の層厚は数百nm程度であり、結晶径の変化幅と比較して小さいことから silicalite-1層がパラキシレンの拡散へ与える影響は小さいと推測される。

2.2 反応条件の影響⁶⁾

本触媒を用いたパラキシレン合成において、反応条件が転化率、選択性に与える影響について検討した。触媒はSi/Al = 70、平均結晶径15 μm のZSM-5に silicalite-1を被覆したものをを用いた。まず、供給ガス中のメタノール/トルエン比を変化させ、反応試験を行った(図4)。メタノール/トルエン比に関わらず、いずれの条件においてもパラ選択性はほぼ100%の結果が得られた。また、トルエン転化率は40~60%であり、メタノール比率が高くなるにつれて転化率は増加する傾向を示した。ただし、反応初期段階での劣化は転化率の増大に伴い大きくなっ

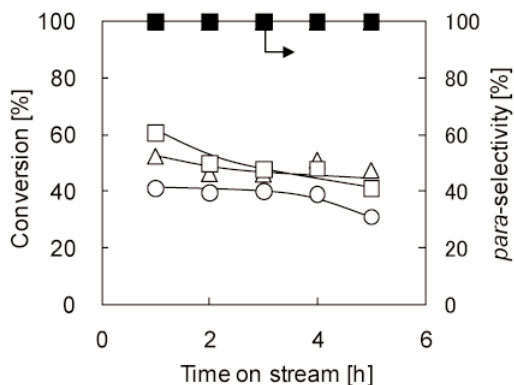


図4 Catalytic activity of toluene alkylation over silicalite/ZSM-5 with different methanol/toluene feed ratios at 673 K. $W/F = 0.12 \text{ kg-catalyst h mol}^{-1}$. Open symbol: toluene conversion, filled symbol: *para*-selectivity. $[\text{MeOH}]/[\text{toluene}] = 0.5$: circle, 1.0: triangle, 2.0: square.

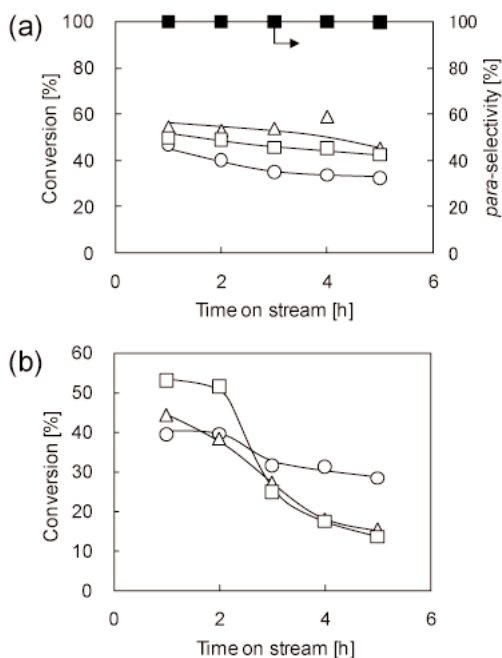


図5 Catalytic activity of toluene alkylation over (a) silicalite/ZSM-5 and (b) uncoated ZSM-5 at different reaction temperature. $W/F = 0.15 \text{ kg-catalyst h mol}^{-1}$, $[\text{MeOH}]/[\text{toluene}] = 1.0$. Open symbol: toluene conversion, filled symbol: *para*-selectivity. $T = 623 \text{ K}$: circle, 673 K: triangle, 773 K: square.

た。次に、メタノール選択率（全メタノール消費量中のアルキル化に消費された割合）に注目すると、メタノール選択率は、メタノール濃度が低い場合が高く¹³⁾、本実験においてもメタノール選択率はメタノール/トルエン = 0.5および1.0においてそれぞれ約80%および約55%であった。実施した反応条件では、メタノール転化率は全て100%であり副生成物を生じることから、低メタノール濃度の方が好ましいと言える。

次に、反応温度の影響について検討を行った。図5に示すように、未被覆のZSM-5では反応温度の上昇と共に初期活性の向上が見られた。しかしながら、反応温度400℃、500℃の場合、反応開始4時間程度で大幅に活性が低下する結果となった。一方、silicalite/ZSM-5では、反応温度が初期活性に与える影響は未被覆の場合ほど大きく現れず、いずれの反応温度においても優れたパラ選択性を示した。また、興味深いことに、silicalite/ZSM-5では高い反応温度においても安定した触媒活性を示したことから、silicalite-1コーティングが触媒劣化を抑制することがわかった。一般に、ゼオライトにおける触媒劣化機構は、細孔内酸点上に直接炭素析出することによる被毒や細孔開口部での炭素析出による細孔閉塞などが考えられる。本触媒の場合、不活性なsilicalite-1層で外表面を被覆することにより劣化が抑制されたことから、細孔開口部での炭素析出が主な触媒劣化の原因であったと考えている。

3. Silicalite/ZSM-5の結晶構造⁷⁾

本触媒における極めて高いパラ選択性は、ZSM-5結晶上におけるsilicalite-1層の構造と密に関わっている。そこで、ZSM-5結晶表面でのsilicalite-1の成長過程およびその構造について検討を行った。図6にsilicalite-1被覆工程におけるZSM-5結晶表面の経時変化を示す。コーティング初期段階において、核となるZSM-5結晶の溶解はほとんど確認されず、ZSM-5結晶表面に数十nm程度のsilicalite-1結晶の成長が認められる。さらに、生成したsilicalite-1結晶はZSM-5結晶面に沿って成長する。具体的には、silicalite-1はZSM-5結晶の(100)および(010)面上において生成しやすく、その後の成長はc軸方向に向かって進行する。この成長過程において、初期に生成したsilicalite-1の微結晶同士がインターグロー

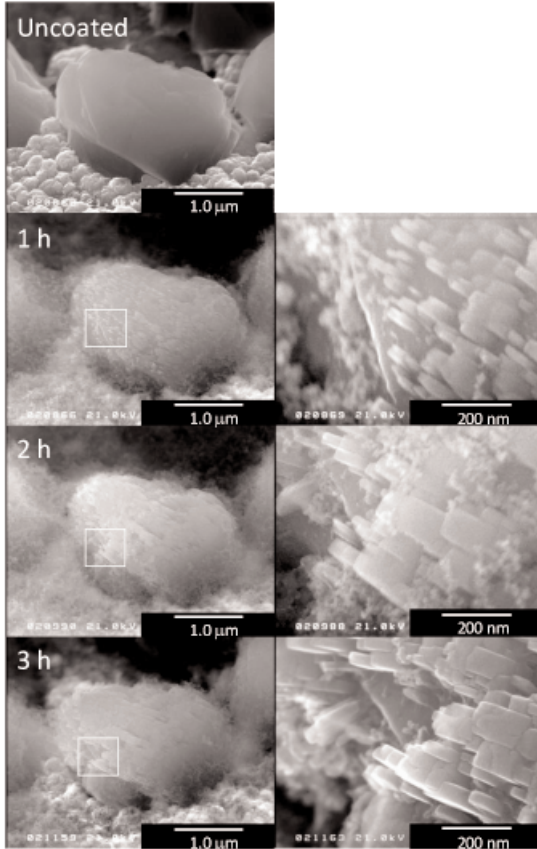


図6 SEM images of uncoated ZSM-5 and silicalite/ZSM-5 during the first 3 h synthesis.

スし、最終的に、silicalite-1の結晶粒界は消失する。生成したsilicalite-1層は、 c 軸方向に厚く、 a 軸および b 軸方向の層厚は薄い。MFI型ゼオライトの細孔は a 軸および b 軸方向にそれぞれ 5.1×5.5 , $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$ のジグザグおよびストレート細孔を有しており、これらがお互いに連結することによって3次元細孔構造を形成している。つまり、細孔が存在している面において生成したsilicalite-1層は薄く、拡散抵抗となりにくい。さらに、HRTEMによりその結晶構造を詳細に調べたところ、図7に示すように、核となるZSM-5と成長したsilicalite-1結晶の界面において、格子縞に連続性があり、結晶格子のズレなどは見られなかった。また、ZSM-5の同一結晶面上の異なる場所で生成したsilicalite-1結晶はZSM-5の結晶面に沿って配向しており、silicalite-1の成長は核となるZSM-5の結晶面に強く依存する結果となっ

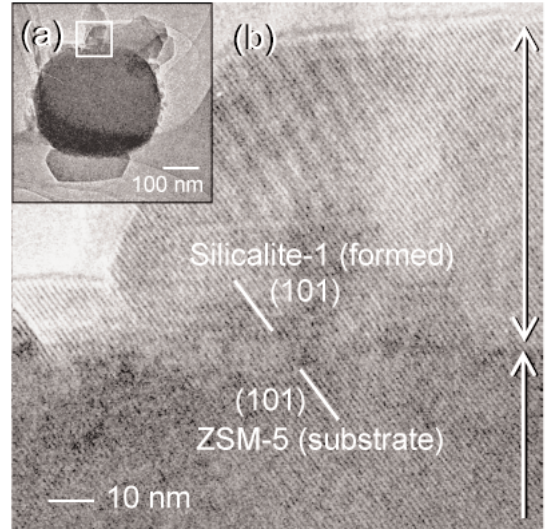


図7 TEM image of composite crystal (a) and HREM image at the interface between silicalite-1 and ZSM-5 (b) at 120 kV.

た。Hedlundらによると、高シリカZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} > 22$)の結晶表面におけるsilicalite-1の二次成長は基盤となるZSM-5に対してエピタキシャルとなることがわかっている^{14,15}。今回用いたZSM-5は高シリカであり、HRTEM像の結果を考慮すると、本触媒においてもsilicalite-1はZSM-5上にエピタキシャル成長していると考えるのが妥当である。このことは、核となるZSM-5と外表面を覆うsilicalite-1それぞれの細孔が連続的に繋がっていることを意味する。アモルファスシリカの蒸着、プレコーキングなどを用いた修飾法では、細孔開口部における細孔径が減少し、キシレンの拡散を大幅に抑制する。そのため、触媒活性が低下し、高転化率の達成が困難になる。一方、本触媒では、silicalite-1およびZSM-5の細孔径は同程度であり、かつ、上述の通りsilicalite/ZSM-5の界面における細孔は連続性を有している。単結晶内の分子の拡散速度は、結晶間空隙が存在する多結晶構造薄膜に比べ十分に大きい¹⁶ことから、コーティング前後の分子の結晶内拡散係数は同程度と見なせる。このため、本触媒では、コーティングにおける活性低下が最小限に抑制され、高いトルエン転化率とパラ選択性の両立が達成できたものと考えられる。

4. silicalite-1 コーティング条件の検討¹⁷⁾

これまで述べてきたように、本触媒の特性は外

表2 Effect of sol composition for silicalite/ZSM-5 synthesis in toluene alkylation

	A1	A6	A7-1	A8	T5	T6	T7
Silica source	FS*	FS	FS	FS	TEOS	TEOS	TEOS
Sol composition							
<i>x</i> (SiO ₂)	2.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
<i>y</i> (TPAOH)	0.12	0.12	0.06	0.03	0.12	0.06	0.03
Conversion of toluene [%] ^a	35.3	36.5	39.4	38.6	43.9	46.6	41.7
Yield of xylenes [%]	31.0	30.2	34.7	31.5	38.9	42.6	35.0
Fraction of xylenes [%]							
<i>p</i> -xylene	97.5	98.3	98.7	99.6	98.7	94.2	85.6
<i>m</i> -xylene	1.5	1.1	0.7	<0.1	0.7	3.4	12.3
<i>o</i> -xylene	1.0	0.6	0.6	0.3	0.6	2.6	5.1

*FS: fumed silica, ^a *W/F* = 0.11 kg-catalyst h mol⁻¹, *T* = 673 K, reaction time = 60 min.

表面を覆う silicalite-1 層の形態が強く影響していることから、コーティング条件の最適化が必要となる。そこで、silicalite-1 コーティング時の前駆溶液中のシリカ源およびシリカ濃度、有機構造規定剤 (SDA) 濃度の影響について検討した。シリカ源にはフュームドシリカおよびオルトけい酸テトラエチル (TEOS) を、SDA には TPAOH を使用し、*x*SiO₂: *y* TPAOH : 8 EtOH : 120 H₂O の組成の前駆体溶液を調製した。核となる ZSM-5 には Si/Al = 70、平均結晶径 15 μm のものを用いた。水熱合成条件は、180 °C、24 時間とした。表2にシリカ源、前駆体組成、反応試験結果をまとめた。シリカ源にフュームドシリカを用いた場合、前駆溶液中シリカ濃度、SDA 濃度ともに低くなるにつれ、パラ選択性は向上する。前駆溶液中のシリカおよび SDA 濃度が大きい場合、水熱合成中に silicalite-1 の核が生成しやすく、ZSM-5 結晶上での silicalite-1 の二次成長が不十分であった可能性がある。SEM によりその外観を確認したところ、A1 は ZSM-5 上に多結晶層が積層しており、A8 ではほとんど silicalite-1 の多結晶層は見られない。

一方、シリカ源に TEOS を用いた場合は、SDA 濃度が小さくなるにつれパラ選択性が大きく低下しており、フュームドシリカを用いた場合と逆の傾向を示す。特に、低 SDA 濃度条件ではそのパラ選択性は低い値を示しており、silicalite-1 層が ZSM-5 結晶外表面を十分に被覆していないと考えられる。SEM 観察の結果、TEOS を用いた場合、いずれの条件においても silicalite-1 多結晶層が生成していることが確

認されたことから、TEOS をシリカ源に用いた場合は核生成しやすく、ZSM-5 への silicalite-1 の二次成長が抑制される傾向がある。このため、フュームドシリカの場合と比較して、トルエン転化率は全体的に高い傾向を示したものと考えられる。

5. おわりに

MFI 型ゼオライト ZSM-5 外表面を純シリカゼオライト silicalite-1 で被覆した Core-Shell 型ゼオライト触媒が、極めて優れたパラ選択性を示すことを実証した。また、本触媒は従来の修飾法と比較して、比較的高いトルエン転化率においても高いパラ選択性を有することが特徴的である。このような特性は、ZSM-5 結晶上に silicalite-1 がエピタキシャル成長した界面構造に由来しており、ZSM-5 上に silicalite-1 薄層を二次成長させることが高活性・高選択性触媒の合成において重要であると言える。

ゼオライトの形状選択性は非常に魅力的であり、例年、多くの新規ゼオライト構造が合成されていることから、その応用範囲は益々広がっていくものと期待される。また、付加価値が高く、分離が困難な物質の選択的合成を可能とする触媒は、コスト・エネルギーの観点から、その重要度は今後も変わらないであろう。このような中、ゼオライトの結晶構造が本来有する形状選択性を最大限に活用した新規な触媒反応の開発に期待したい。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、D. V. Vu 博士にご尽

力頂いた。氏のご協力に対し、誌面を借りて御礼申し上げます。

文 献

- 1) N. Y. Chen, W. W. Kaeding, F. G. Dwyer, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6783 (1979).
- 2) M. Niwa, M. Kato, T. Hattori, Y. Murakami, *J. Phys. Chem.* **90**, 6233 (1986).
- 3) L. D. Rollmann, N. J. Princeton, US Patent 4,088,605 (1978).
- 4) M. Miyamoto, T. Kamei, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Adv. Mater.* **17**, 1985 (2005).
- 5) N. Nishiyama, M. Miyamoto, T. Kamei, Y. Egashira, K. Ueyama, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **162**, 275 (2006).
- 6) D. V. Vu, M. Miyamoto, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *J. Catal.* **243**, 389 (2006).
- 7) D. V. Vu, M. Miyamoto, S. Ichikawa, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Micropor. Mesopor. Mater.* **115**, 106 (2008).
- 8) G. Mirth, J. Cejka, J. A. Lercher, *J. Catal.* **139**, 24 (1993).
- 9) J. Wei, *J. Catal.* **76**, 433 (1982).
- 10) J.-H. Kim, T. Kunieda, M. Niwa, *J. Catal.* **173**, 433 (1998).
- 11) Y. S. Bhat, J. Das, K. V. Rao, A. B. Halgeri, *J. Catal.* **159**, 368 (1996).
- 12) 増田隆夫, 溝田浩敏, 橋本健治, 化学工学論文集 **20**, 170 (1994).
- [13] J. P. Breen, R. Burch, M. Kulkarni, D. McLaughlin, P. J. Collier, S. E. Golunski, *Appl. Catal., A* **316**, 53 (2007).
- [14] Q. Li, Z. Wang, J. Hedlund, D. Creaser, H. Zhang, X. Zou, A.-J. Bons, *Micropor. Mesopor. Mater.* **78**, 1 (2005).
- 15) Z. Wang, J. Hedlund, H. Zhang, X. Zou, *Micropor. Mesopor. Mater.* **95**, 86 (2006).
- 16) R. Nagumo, H. Takaba, S. Nakao, *J. Phys. Chem. B* **107**, 14422 (2003).
- 17) D. V. Vu, M. Miyamoto, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Catal. Lett.* **127**, 233 (2009).

Core-Shell Zeolite Composite Catalyst for Selective Formation of *para*-Xylene

Manabu Miyamoto* and Norikazu Nishiyama**

* Department of Materials Science and Technologies, Gifu University

** Division of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering Science, Osaka University

Production of alkylbenzenes is one of the most important technologies on the chemical industry. *p*-Xylene is, in particular, much valuable in alkylbenzenes due to the steady increase of its market demand, and catalysts development for selective formation of *p*-xylene has been attractive because of the low *p*-xylene selectivity in the thermodynamic equilibrium and the high energy consumption on its separation from xylene isomers. For selective formation of *p*-xylene, MFI type aluminosilicate zeolite, ZSM-5 was coated with pure silica MFI, silicalite-1. The core-shell zeolite catalyst showed extremely high *para*-selectivity with high toluene conversion on the alkylation of toluene. The silicalite-1 layer with a few hundred nanometers was epitaxially grown on the ZSM-5 crystal resulting in the direct connection of pores between ZSM-5 and silicalite-1. This direct connection of pores and deactivation of acid sites on the external surface of the ZSM-5 crystal could achieve the remarkable *para*-selectivity with high toluene conversion.

Keywords: ZSM-5, silicalite-1, core-shell, *p*-xylene