

《 解 説 》

ゼオライトを用いた最近の化学品製造触媒の動向

室井高城

アイシーラボ代表

ゼオライトは固体酸、脱水能、陽イオン交換能、形状選択性の他、分子の貯蔵、安定化、リガンド的な機能、更に最近ではゼオライト内で生成された炭化水素による炭化水素プール作用が新たな触媒特性を示すことが見つかリ、それらの特性を生かした新しい合成反応の応用が、基礎化学品からファインケミカル合成まで幅広く進んでいる。最近ではチタノシリケートによるプロピレンと過酸化水素からプロピレンオキシド、塩基修飾 ZSM-5 や SAPO によるメタノールからエチレンやプロピレンの製造が大規模に行われるようになった。化学品製造触媒としてのゼオライトの応用の最新動向をまとめた。

キーワード：化学品、ゼオライト触媒、ZSM-5、ゼオライトの応用、化学品合成、工業触媒、MTO、MTP

1. はじめに

1970年代にMobilによってZSM-5が初めて合成されゼオライトは固体酸機能以外に形状選択性を持つ触媒として注目されてきた。近年、MOR, β , TS-1, SAPO又はこれらのゼオライトをアルカリ又は金属で修飾した触媒が、アルキル化、不均化、脱水、水和、酸化、異性化、環化反応に工業的に用いられるようになった。それらの反応についてまとめることは今後のゼオライトの工業的な応用を進める上で意義のあることと考える。

2. 化学品の合成

ゼオライトを用いて工業化された化学品合成プロセスを表1にまとめてみた。数多くの化学製品がゼオライト触媒によって製造されていることがわかる。以下に、それぞれの製造プロセスおよび触媒の概要について記載する。

3. 接触分解

3.1 ナフサの分解

韓国のSKエナジーとKRICTは触媒を用いた流動層によるナフサの接触分解プロセスAdvanced catalytic olefin technology (ACOプロセス)を開発し2010年末に韓国の蔚山において4万トン/年プラントを稼働させた。反応温度は670℃以下でエチレンとプロピレンの合計収率は従来のスチームクラッカーと比較し24%増加しエチレン/プロピレンの生産比率は0.7~1.1の範囲で調整できると報告されている¹⁾。コーキングにより劣化した触媒は連続再生されている。プロセスの開発はKBRが共同参画しSuperflexのパイロットプラントを用いて行われた^{2,3)}。触媒はZSM-5をベースに脱アルミニウムによる活性低下抑制のためリン酸アルミニウムとホウ酸を加えて焼成、又はMnCl₂とZSM-5、Clayを混合したスラリーにMnCl₂とH₃PO₄、アルミナゾルを混合したスラリーを混合・焼成して調製されたものと思われる⁴⁾。ACOは中国の陝西延長石油延安能源化工(陝西省)にライセンスングされ、現在、エチレン及びプロピレン20万トン/年プラントの建設が行われている。

NEDOプロジェクトの「触媒を用いる革新的なナフサ分解プロセス基盤技術開発」では、固定層プロセスの開発が行われている。n-ヘキサンの接触分解で

受理日：2013年9月26日

〒300-1235 茨城県牛久市刈谷町5-8-5

E-mail: takashiro-muroi@yahoo.co.jp

Copyright © 2013 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

表1 ゼオライトを用いた化学品合成工業化プロセス例

目的生成物	原料	ゼオライト	開発会社	備考*
p-キシレン	混合キシレン	Pt/ZSM-5	Exxon-Mobil	異性化, MHAI, MLPI
p-キシレン	混合キシレン	Pt/ZSM-5	東レ	異性化, Isolene
p-キシレン	混合キシレン	ZSM-5	UOP	異性化, Isomer
p-キシレン, ベンゼン	トルエン	MOR	東レ/UOP	Tatoray, 不均化
p-キシレン, ベンゼン	トルエン	ZSM-5	ExxonMobil	MSDTP, MTPX
p-キシレン	エチルベンゼン	Pt/ZSM-5	Exxon-Mobil	二元機能
ジメチルアミン	メタノール, NH ₃	MOR	三菱レイヨン	アミノ化
m-クロロトルエン	o,p-クロロトルエン	ZSM-5	東レ	異性化
m-ジクロロベンゼン	o,p-ジクロロベンゼン	ZSM-5	東レ	異性化
2,6-ジクロロトルエン	混合ジクロロトルエン	MOR	東レ	異性化
エチルベンゼン	ベンゼン, エチレン	β	Lummus-UOP	アルキル化, 液相 EBOne
エチルベンゼン	ベンゼン, エチレン	MCM-22	Exxon-Mobil	アルキル化, 液相 EBMax
エチルベンゼン	ベンゼン, エチレン	β	CDTech	触媒蒸留
クメン	ベンゼン, プロピレン	MCM-22	Mobil-Badger UOP	アルキル化 液相
クメン		β	Mobil-Badger UOP	トランスアルキル化
ガソリン	メタノール	ZSM-5	Exxon-Mobil	MTG
中間留分	メタノール	ZSM-5	Exxon-Mobil	MOGD
エチレン, プロピレン	メタノール	SAPO-34	大連化学物理研究所, SINOPEC	MTO- II (流動層) S-MTO (流動層)
エチレン, プロピレン	メタノール	SAPO-34	UOP-TOTAL	流動層 (MTO) 建設中
プロピレン	メタノール	ZSM-5	Lurgi	MTP (固定層)
シクロヘキサノール	シクロヘキセン	ZSM-5 ハイシリカ	旭化成ケミカルズ	液相懸濁層
ジエタノールアミン	エタノール, NH ₃	ZSM-5	日本触媒	アミノ化, 固定層
ピリジン	CH ₃ CHO, HCHO, NH ₃	ZSM-5	広栄化学, ダイセル, 他	縮合, 固定層
プロピレン	VGO	ZSM-5	SINOPEC	DCC (流動層)
プロピレン	VGO	ZSM-5	JX 日鉱日石エネルギー	HS-FCC (流動層ダウナー)
プロピレン	C4ラフィネート	Ag/Na-ZSM-5	旭化成ケミカルズ	オメガプロセス (固定層)
エチレン, プロピレン	C ₄ ~C ₈	ZSM-5	KBR	Superflex (流動層)
エチレン, プロピレン	ナフサ	ZSM-5	SK エナジー, KRICT	ACO (流動層)
軽質炭化水素	ノルマルパラフィン	ZSM-5 Pt/H-MOR	Exxon-Mobil BP	MLDW, 脱蠟 BP catalytic Dewaing
芳香族	LPG	Ga/ZSM-5	BP-UOP	Cyclar (移動層)
芳香族	軽質オレフィン	Zn/ZSM-5	旭化成ケミカルズ	α -プロセス (固定層)
芳香族	n-ヘキサン	Pt/F-L	出光興産 Chevron	Aromax (固定層)
シクロヘキサノンオキシム	シクロヘキサノン, NH ₃ , H ₂ O ₂	TS-1	Eni	アンモオキシメーション
プロピレンオキシド	プロピレン	TS-1	BASF-Dow, Evonik	H ₂ O ₂ 酸化
プロピレンオキシド	プロピレン	メソポーラス Ti-SiO ₂	住友化学	H ₂ O ₂ 酸化
ϵ -カプロラクタム	シクロヘキサノンオキシム	ZSM-5 ハイシリカ	住友化学	流動層
アダマンタン	テトラヒドロジシクロペンタジエン	Pt/La-Y型	出光興産	異性化固定層

* 反応種別, プロセス名, プロセスの特徴等

は600℃で脱アルミしたMCM-68は34%の高収率でプロピレンが得られるがカーボン生成により寿命は短い。ZSM-5 (Si/Al=45)はカーボン析出が少ない⁵⁾。環状シロキサンで表面を被覆すると寿命が延びることや脱水素金属であるPdを担持させるとプロピレンの収率が向上することが発表されている⁶⁾。

3.2 低級オレフィンの分解によるプロピレンの合成

ナフサクラッカーやFCCラフィネートに含有するC₄~C₈オレフィンからプロピレンの合成プロセスが開発されている。工業化されているプロセスは旭化成ケミカルズのオメガプロセスとKBRのSuperflexである。オメガプロセスは2006年旭化成ケミカルズの水島のナフサクラッカーで副生するC₄ラフィネートを原料としたプロピレン5万トン/年プラントが稼働している。触媒はAg-Na-ZSM-5で断熱型固定層反応器が用いられている。反応条件は530~600℃, 0.1~0.5 MPa, コーキングによる劣化触媒の再生はスウィング方式で行われている。プロピレンの生成反応はブテンの二量化と分解により生じていると解説されている。非プロトン型のゼオライトを用いているため芳香族の生成が少なくコーキングの生成は少ない。Ag⁺の添加はオレフィンの転化率の制御と再生時の脱アルミによる活性低下を

抑制している⁷⁾。プロピレン収率は極めて高い(表2)。

SuperflexはARCO(現Lyondell)が開発したプロセスでKBRが独占的実施権を所有している。ZSM-5をベースにした触媒が用いられている。原料にC₄~C₈のオレフィン以外に混合ブテン、ペンテン、FCCライトガソリン、コーカーナフサなどパラフィンや芳香族、ナフテンもプロピレンとエチレンへ転換することができる。ジエン類は選択水素化してモノオレフィンとして用いられる。表3に製油所からの副生ライトナフサ及びエチレンプラントからのライトナフサ留分を原料としたプロピレンとエチレンの収率例を示す¹¹⁾。熱分解C₄留分はブタジエン抽出残渣、熱分解C₅留分は分解ガソリンの一段目でジエン類を選択水素化した原料である。プロピレン/エチレン比は約2/1である。反応温度は高くOrthoflow反応器でDual riserを用いた連続再生方式である。2006年南アのSasolにおいて最初に工業化された。目的はFT合成油のC₆~C₇オレフィンをプロピレンとエチレンに転換する25万トン/年のプラントである。2基目は中国吉林市の巨化グループのC₄~C₅原料とした20万トン/年プラントの予定である⁸⁾。

他にExxonMobilは流動層のMOIプロセス, Lurgiは固定層のPropylurプロセス, TOTALは固定層のOCPプロセスを開発している。いずれもZSM-5をベースとした触媒が用いられている。

表2 オメガプロセス収率例⁷⁾

(原料: 87%オレフィン含有C₄ラフィネート)

生成物	C ₁ , C ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄	C ₅ + ガソリン
収率 wt%	1.1	12.9	46.6	2.2	28.1	9.1 (BTX 2.9)

4. FCCプロセス

VGO (Vacuum Gas Oil) などの重質油からガソリンを製造する流動層プロセスではベースのUSYにZSM-5を数%添加するとプロピレンの収率が向上するため多くのプラントでZSM-5添加触媒が用い

表3 スーパーフレックス収率例⁹⁾

原料	製油所原料			エチレンプラント原料	
	FCCライトナフサ	FCC BB	コーカーライトナフサ	熱分解C ₄ 留分	熱分解C ₅ 留分
燃料ガス	13.6	11.2	11.6	7.2	12.0
エチレン	20.0	20.6	19.8	22.5	22.1
プロピレン	40.1	47.9	38.7	48.2	43.8
プロパン	6.6	5.4	7.0	5.3	6.5
C ₆ +ガソリン	19.7	14.9	22.9	16.8	15.6

られている。中国 SINOPEC は VGO から石油化学原料製造目的の流動層プロセス (DCC) を開発した。既に数基稼働している。触媒は例えば P, Mg 修飾 ZSM-5 が 15%, 非結晶アルミノシリケート 57%, 他カオリンで構成されている。VGO を原料とした場合の代表的収率は、エチレン 22 wt%, プロピレン 21 wt%, プテン 9.5 wt% 等と報告されている¹⁰⁾。UOP も類似の ZSM-5 を用い反応器内部温度と反応を制御するために再生前触媒も循環させる PetroFCC プロセスを開発している^{11, 12)}。

5. 水素化分解

FCC 副生油 LCO (Light Cycle Oil : 分解軽油) には 2 環芳香族が多く含まれている。含有するナフタレン類を水素化分解, 水素移行, 環化, 脱水素により BTX を得るプロセスが UOP と JX 日鉱日石エネルギーからそれぞれ開発されている。UOP の開発したプロセスは LCO-XTM と呼ばれている固定層プロセスである。JX 日鉱日石エネルギーは流動層プロセスを開発している。特許では Ga, P を含む ZSM-5 が記載されている。

6. メタノールから軽質オレフィンの合成

6.1 MTG プロセス

ExxonMobil 社の開発した MTG (Methanol to Gasoline) プロセスは 1985 年ニュージーランドの

Motunui において工業化されたが, 石油価格が低迷した 1997 年稼働を停止している。天然ガスから合成されたメタノールはアルミナ触媒により DME とメタノールの混合ガスに脱水され, 続いて ZSM-5 触媒により希釈ガスと混合後, 400~420℃ で脱水, 縮合, 環化反応されガソリンが合成されていた。主生成物はイソパラフィンと芳香族で C₅+ 収率は約 80% である¹⁴⁾。

条件を過酷にすれば MTO (Methanol to Olefins) プロセス条件となり過酷でなければ MOG (Mobil Olefin to Gasoline) プロセスとなる。MOG で生成したオレフィンに更に条件を変え固定層によりガソリン / 中間留分が合成される (MOGD : Mobil Olefin to Gasoline/Distillate プロセス)。いずれも ZSM-5 が用いられている^{15, 16)}。

6.2 MTP (Methanol to Propylene) プロセス

Lurgi の開発した MTP プロセスは, メタノールをまず DME と水に転化し, 循環オレフィンを含むスチームと共に多段の反応器に導入しプロピレンを合成する。メタノール / DME 混合ガスの転化率は 99% 以上である。触媒層は発熱抑制のために 5 段または 6 段に設計され原料とスチームはそれぞれの触媒層の間から導入されている。反応塔は 3 基用いられ 2 基の反応塔は並列で 3 基目は触媒の再生に切り替えて用いられる。カーボン付着の再生は 500~

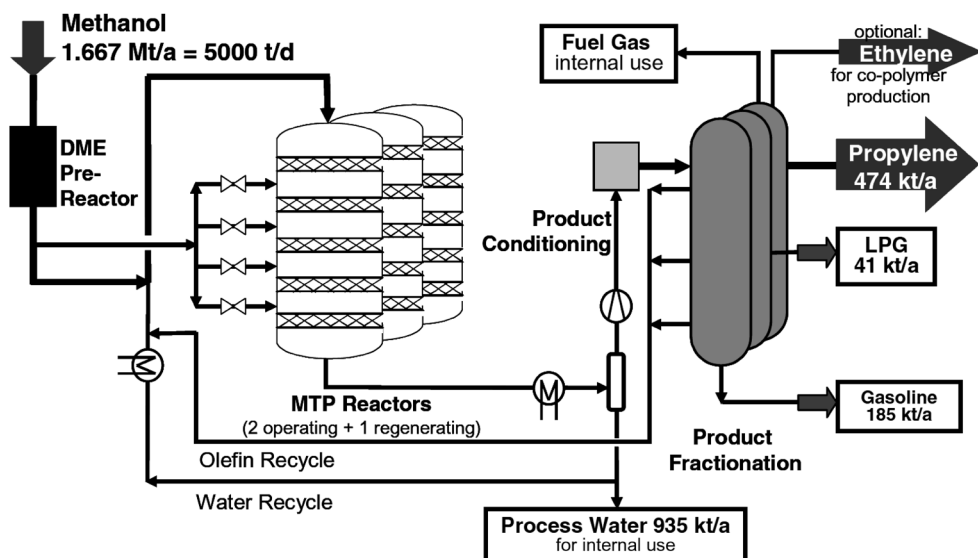


図1 MTP プロセスフロー¹⁴⁾

600時間ごとに行われる。メタノールからプロピレンの収率はカーボンベースで63.5%である。少量のエチレンも副生するのでポリプロピレンのコポリマーの製造に用いることができる。副生成物は燃料ガス、LPG、ガソリン、水である(図1)¹⁴⁾。触媒はクラリアント(旧ズードケミー)社が開発したアルカリ修飾ZSM-5である¹⁷⁾。

Lurgi社はノルウェーのStatoilの工場においてパイロットプラントで実証後、イランで天然ガス由来のメタノールからプロピレン10万トン/年プラントを建設した。2008年に石炭由来の合成ガスを用いて中国の内モンゴルのシリングル盟に48万トン/年、2010年には中国の寧東に47.1万トン/年プラントのプロピレンプラントを完成させている。さらに、中国の寧東で2基目のプラントを受注している。

SINOPECはZSM-5を用いた流動層によるMTPプロセスを開発し、パイロットプラントで実証している¹⁸⁾。

6.3 DTP プロセス

三菱化学と日揮は共同でメタノールからプロピレン合成プロセス(DTPプロセス)を開発した。固定層で触媒はアルカリ修飾ZSM-5と思われる。80.9万トン/年のメタノールから25万トン/年のプロピレン、6.2万トン/年のガソリン、2.2万トン/年のプロパンが製造できる。メタノールとブテンからプロピレンを合成することもできるためナフサクラッカーのリターンC₄を有効に利用できる¹⁹⁾。

6.4 合成ガスからLPGの合成

合成ガスからメタノール合成触媒とMTP触媒のハイブリッド触媒でLPG(ブタン)を合成することができる。Cu-Zn触媒と、Pd/Ca-SiO₂とβ-ゼオライト(2/1)のハイブリッド触媒は耐久性が高い^{20,21)}。

6.5 DMTO, S-MTO プロセス

中国科学院大連化学物理研究所、陝西新興煤化工科技发展公司与中国石化洛陽石化工程公司是中国政府の支援の元でDMTO(DICP Methanol to Olefin)プロセスを開発した。最初、修飾ZSM-5を用いた固定層プロセスが開発されたが最終的にSAPO-34を用いた流動層プロセスが開発された。プロセスは

DMTO-IIと呼ばれている。メタノールの転化率はほぼ100%で、エチレン+プロピレンの収率は約80%でエチレン、プロピレンが、ほぼ1/1で得られている。そのための触媒は正大集団大連能源材料公司が供給している。SINOPEC上海石油化工研究所(SRIPT)はSAPO-34を用いた同様の流動層プロセス(S-MTO)を開発した。触媒はSCC(Sinopec Catalyst Company)が製造し中原石化に170トンのS-MTO触媒が出荷されている¹⁸⁾。

6.6 MTO (Methanol to Olefin) プロセス

UOPはNorsk Hydro(現INEOS)とMTOプロセスを開発した。触媒はDMTOと同様SAPO-34である。SAPO-34は細孔径が小さく酸性度も弱いために水素移行反応が生じ難くオレフィン収率が高い。高温での反応では全体の収率は若干低下するがプロピレンに対してエチレンの収率は向上する。エチレンとプロピレンの生成比が1/1の時、収率も80%と最も高い。UOPはさらにTOTALと共同でMTOプロセスとOlefin-Cracking-Process(OCP)を組み合わせたパイロットプラントを2008年BelgiumにあるTOTALのFelyuプラントにおいて稼働させ実証した。副生するC₄留分はハイシリカZSM-5で接触分解されエチレン、プロピレン収率は90%とされる。中国電力投資集団とTOTALは中国内モンゴルにおいて2015年完成目処で石炭メタノールを用いた100万トンのMTO/OCPを建設中である。2基目はユーロケム社がナイジェリアにおいてJVで100万トン/年の天然ガスベースのプラントを計画している。

7. 異性化反応

7.1 キシレンの異性化

混合キシレンのp-キシレンへの異性化は1974年MobilによりZSM-5を用いたMVPI(Mobil Vapor Phase Isomerization)プロセスが工業化された。現在は、脱エチル機能を持たせた微量Pt担持ZSM-5が世界中で広く利用されている。東レが開発したIsoleneもPt-ZSM-5が用いられている。異性化後のp-キシレンの分離にはZSM-5が用いられている。

7.2 トルエンの不均化

トルエンの不均化によるp-キシレンとベンゼン合成プロセスでは1969年東レがモルデナイト系触媒

を開発した。Mobilは1975年ZSM-5を用いたTDPプロセスを工業化した。不均化プロセスは世界で数10基稼働している。

7.3 エチルベンゼンからp-キシレン

エチルベンゼンは異性化し難い。エチルシクロヘキサンは容易に異性化しメチルシクロペンタンを経由してp-ジメチルシクロヘキサンに異性化し脱水素するとp-キシレンが合成される。そのため多元機能のPt-MORが開発され水素雰囲気下で用いられている²³⁾。

7.4 クロロトルエンの異性化

クロロトルエンの異性化プロセスが東レにより工業化されている。クロロトルエンのm-クロロトルエンへの異性化とジクロロベンゼンのm-ジクロロベンゼンへの異性化にはZSM-5、ジクロロトルエンの2,6-ジクロロトルエンへの異性化にはMORが用いられているが、細孔内に蓄積する二量体の生成を抑制する方法が見つけれ工業化された²⁴⁾。

7.5 アダマンタンの合成

ジシクロペンタジエンを水素化したテトラヒドロジシクロペンタジエンの異性化による固定層のアダマンタン合成プロセスが出光興産により開発され2008年工業化された。異性化と分解抑制のために酸強度を最適化し、コーキング抑制のために水素存在下での弱い水素化能を持たせたPt/LaYが開発されている²⁵⁾。

8. アルキル化反応

8.1 ジメチルアミン

三菱レイヨン(旧日東化学)はメタノールとアンモニア(NH₃/MeOH=1/1)からMORを用いジメチルアミンを製造する技術を開発し1984年に工業化している。2004年中国での生産も開始している²⁶⁾。

8.2 ジエタノールアミン

日本触媒は形状選択性を利用してエタノールとNH₃からジエタノールアミンの合成プロセスを開発し2003年工業化した。希土類をイオン交換担持したLa-ZSM-5が開発されている。触媒は高純度のシリカ担体にAl源とSDA(Structure Directing Agent)、

アルカリを含浸し、水蒸気処理により製造されたバインダーレスゼオライトが用いられている。触媒の再生は液体NH₃による洗浄で行われている²⁷⁾。

8.3 ホルムアルデヒドのアルドール反応

ホルムアルデヒドは不安定であるため基質への導入が困難であるが、NaYにホルムアルデヒドをあらかじめゼオライトの極性ナノ空間に吸着させてから基質を導入することにより α -メチルスチレンから3-メチレン-3-フェニルプロパノールを94%の収率で合成できることが見つけられている²⁸⁾。

8.4 アルキレートガソリン

イソブタンと低級オレフィンのアルキル化による高オクタン価ガソリンの製造は従来からHF又は硫酸が用いられている。強酸であるため腐食や毒性、廃触媒処理の問題は避けられない。Albemarle, Lummus, CB&I と Neste Oil は bi-modal の Pt-HY-Zeoliteを用いた連続プロセス(AlkylClean process)を開発しNeste OilのPorvooで10BPSDのセミコマーシャルプラントによる2年間の実証を行った。反応条件は50~90℃, 21 bar, 液相固定層の反応である。3基の反応器を用い、2基は通常交互で用いられ1~3時間おきに水素により温和な条件で再生されている。3基目は250℃, 水素で再生され2~3週間待機して2基の反応器の一つと交代される。最近、中国Shandong Wonfull石油化学はこの技術を用いて10万トン/年のプラントを建設し2014年稼働させることを発表した。稼働すると世界初のゼオライトを用いたアルキレーションプラントとなる。触媒はアルベマールから供給される²⁹⁻³¹⁾。

9. 芳香族の置換反応

9.1 エチルベンゼン

ベンゼンのエチレンによるアルキル化によるエチルベンゼンの合成はMobilによりZSM-5が有効であることが見つけられ1981年気相法による「Mobil-Badger法」が開発された。1989年にUNICALはUSYが液相法で使用可能なことを見つけ、LummusとUOPがプロセスを開発改良し β を用いた「EBOne」が開発されている。その後、MobilもMCM-22を用いた液相プロセス「EBMax」を開発した。CDTechは触媒蒸留プロセスを用いたプロセスを開発してい

る。最初はUSYが用いられていたが現在は β が使われていると思われる³²⁾。

9.2 クメン

ベンゼンとプロピレンからフェノール合成原料のクメンが合成されている。1990年中ごろまでフリーデルクラフツ型触媒が用いられていた。プロセスはアルキル化と少量副生するポリイソプロピルベンゼンとベンゼンからキュメンを合成するトランスアルキル化の反応器で構成されている。Mobil-Badgerは改良型のMCM-22, UOPの開発したQ-Max法ではアルキル化はQZ-2001という触媒, トランスアルキル化には β が用いられていると思われる³²⁾。

9.3 ビフェニルのアルキル化

ビフェニルの4,4'-ジアルキルビフェニル, ナフタレンの2,6-ジアルキルナフタレンへのアルキル化にはMORが有効であることが見つけられているが反応はMORの細孔構造とアルキル化剤の高さに支配されることが解説されている³³⁾。

9.4 ニトロ化

H-ZSM-5 (Si/Al=1,000) を用いてトルエンをニトロ化するとp-の位置に選択的にニトロ化することができる。n-propylnitrateを用い95%の収率でp-ニトロトルエンが得られている³⁴⁾。

9.5 ハロゲン化

トルエンはKL-ゼオライトにより選択的にp-クロロトルエンに塩素化することができる。溶媒に2-クロロエタノールを用いCl₂を導入すると転化率87.6%でp-クロロトルエンの選択率は75%である³⁵⁾。1-クロロ-3,4-ジフルオロベンゼンはKL-ゼオライトを用いて1,2-ジフルオロベンゼンを塩素化することにより93%の収率で得ることができる³⁶⁾。ゼオライトによる選択ハロゲン化プロセスは未だ工業化されていない。

10. 脱ハロゲン反応

10.1 クロロメタンからエチレン

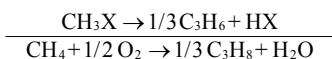
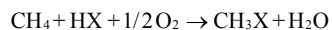
クロロメタンから脱ハロゲン二量化によりエチレンが合成できる。



メタンのHClによるオキシクロリネーションが容易でないことからパークロロエチレンをヘキサクロロエタンにオキシクロリネーションしメタンと反応させクロロメタンとした後に, SAPO-34でエチレンとHClを得る方法が提案されている。未反応のパークロロエチレンとHClはリサイクルされる³⁷⁾。

10.2 ハロゲン化メタンからプロピレン

CH₃ClまたはCH₃BrからNH₄Fの存在下F-修飾H-ZSM-5を用いるとプロピレンが高選択性で得られる³⁸⁾。反応はメタノールを経由しMTP反応によりプロピレンが合成されると考えられている。



X: Cl, Br

10.3 脱クロル加水分解

クロルベンゼンをH-ZSM-5を用いて水和脱ハロゲンすることにより選択性良くフェノールを合成することができる³⁹⁾。CuO/NaZSM-5を用いると450°Cでクロルベンゼンの転化率35%でフェノールの選択率は99.2%である。コーキングによる活性低下は少ない。副生HClをCl₂に酸化し循環すればフェノールの合成プロセスになり得る⁴⁰⁾。

11. 酸化反応

11.1 プロピレンのCHPによる酸化

住友化学はクメンハイドロパーオキシド(CHP)を酸化剤に用いたプロピレンオキシド製造プロセスを開発し2003年15万トン/年プラントを工業化した。2009年にはサウジアラビアのラービグで20万トン/年の2基目のプラントを稼働させている。プロピレンの選択性は95%以上と言われている。プロピレンの酸化時に生成したクミルアルコールはPd/Al₂O₃により水素化分解されクメンに戻され再循環利用されている(図2)。

酸化触媒にはゾルゲル法で製造されたメソポーラスチタン含有ケイ素酸化物が用いられている。触媒表面にはエポキシ化に活性な4配位チタンが高分散

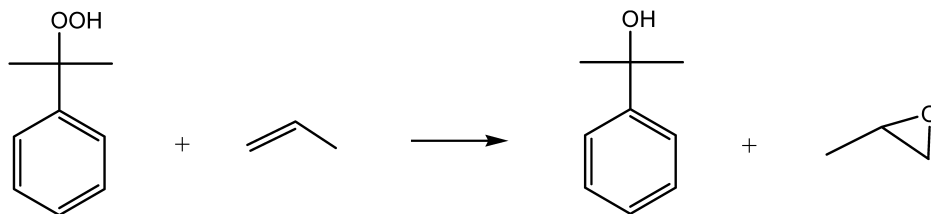


図2 プロピレンのCHPによる酸化反応

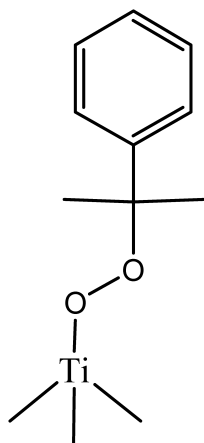


図3 4配位チタンに配位したCHP

担持されており細孔はメソ孔であるためCHP分子が十分拡散できる。触媒は疎水性であるためプロピレンとの親和性が高い。CHPが拡散できない細孔径の小さなMFI型は活性を示さない。CHPは図3のようにTiに配位しプロピレンと反応していると解釈されている⁴¹⁾。

11.2 プロピレンの過酸化水素による酸化

過酸化水素を用いたプロピレン酸化によるプロピレンオキシドプロセスはエボニック-UhdeとBASF-Dowによってそれぞれ開発され工業化された。エボニックのプロセスは2008年韓国SKCで10万トン/年が稼働しているが、SKCの倍増計画や中国での30万トン/年プラント、インドGACLの建設が検討されている。BASF-Dowプロセスはベルギーのアントワープで2009年30万t/年のプラントを稼働させた。2基目はタイのSiamcementで2011年39万トン/年プラントが稼働した。触媒は、いずれもチタノシリケート (TS-1) である。過酸化水素単独で反応は進行しない。系内にメタノールを添加することによりチタノシリケートのTiにメト

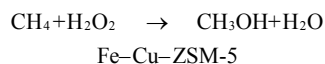
キシを介して過酸化水素とプロピレンが配位しプロピレンオキシドが生成し反応が進行すると考えられる。メタノールは循環使用されプロピレン基準のプロピレンオキシドの選択率は95%以上である(図4)⁴²⁾。

11.3 オレイン酸メチルのエポキシ化

Ti(Cp)₂Cl₂を用いてTiを導入したTi-MCM-41を用いてオレイン酸メチルを過酸化水素酸化すると(図5)、91%の高収率でエポキシが得られcis-エポキシ体が80%の高選択率で得られている⁴³⁾。

11.4 メタンの酸化によるメタノールの合成

メタンを過酸化水素により酸化するとメタン転化率10%でメタノールが選択率90%以上で合成できることがWalesのCardiff大学とDow社から発表された。触媒はFeとCuで修飾したZSM-5である。FeはC-H結合の酸化を促進しCuはメタノールのホルムアルデヒドへの酸化を抑制している⁴⁴⁾。



11.5 フェノールの過酸化水素酸化

フェノールの過酸化水素によるカテコール合成が宇部興産により開発されている。Caで修飾したH/βは選択性が高い。特にケトン共存下では過酸化水素基準転化率98.4%、選択率96.1%の高収率を示している。工業化はされていない⁴⁵⁾。

11.6 シクロヘキサノンの過酸化水素によるアンモオキシメーション

ε-カプロラクタムの前駆体であるシクロヘキサノンオキシムはRoffiaらによってTS-1を用いシクロヘキサノンのアンモオキシメーションにより直接合成

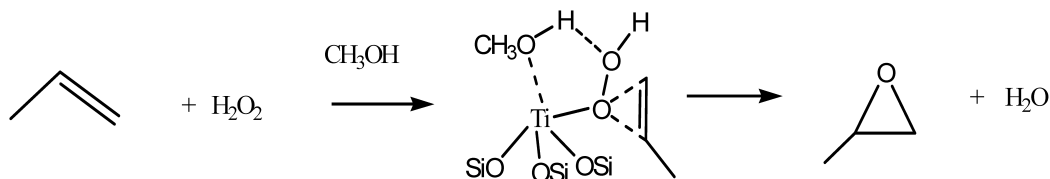


図4 プロピレンの過酸化水素による酸化反応

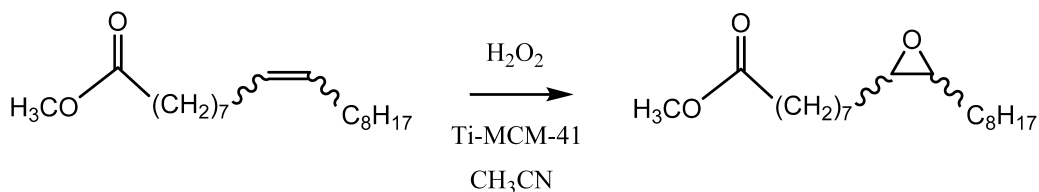


図5 オレイン酸メチルのエポキシ化

できることが見つけられEniChemによって工業化された。日本では住友化学が導入し工業化した。シクロヘキサノンの転化率は99.95%，オキシムの選択率は98.2%である⁴⁶⁾。

11.7 ベンゼンのN₂Oによる酸化

N₂Oを酸化剤としてRhône-PoulencはHZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃=120) がベンゼン転化率16%で95%以上の選択率でフェノールが得られることを見つけている⁴⁷⁾。EniChemはTS-1によりスルフォランを溶媒としてベンゼンを過酸化水素で酸化すると90%以上の選択率でフェノールが得られることを見つけている⁴⁸⁾。SolutiaはロシアのBorskov Instituteの技術をベースにFe-ZSM-5がN₂O酸化によりベンゼン転化率20~25%，選択率100%でフェノールが得られることとRu/ZSM-5が更に高活性であることを見つけているが反応には400~500℃必要で15時間ごとに500℃での再生が必要である⁴⁹⁾。Solutiaは経済的理由で2001年工業化を断念した。その後の進展は報告されていない。

12. 水和反応

シクロヘキサンの水和にハイシリカゼオライトを用いた懸濁層プロセスが開発されている。高沸物のゼオライト細孔の閉塞により失活するが液相での過酸化水素による湿式再生方法開発され工業化された。失活触媒はスラリーのまま過酸化水素により酸化再生されてCO₂が生成する。Alが一部脱Alする

がNaOH処理後、硝酸処理するとAlはゼオライトの格子に戻る⁵⁰⁾。

13. 選択水素化

マーガリンなどの硬化油中のtrans-体は、コレステロールを増加させるとして問題となっているがリノレン酸トリグリセライドをPt/NaZSM-5を用いて室温で水素化するとtrans体への異性化がほとんど抑制されcis-体に部分水素化できることが発表されている⁵¹⁾。

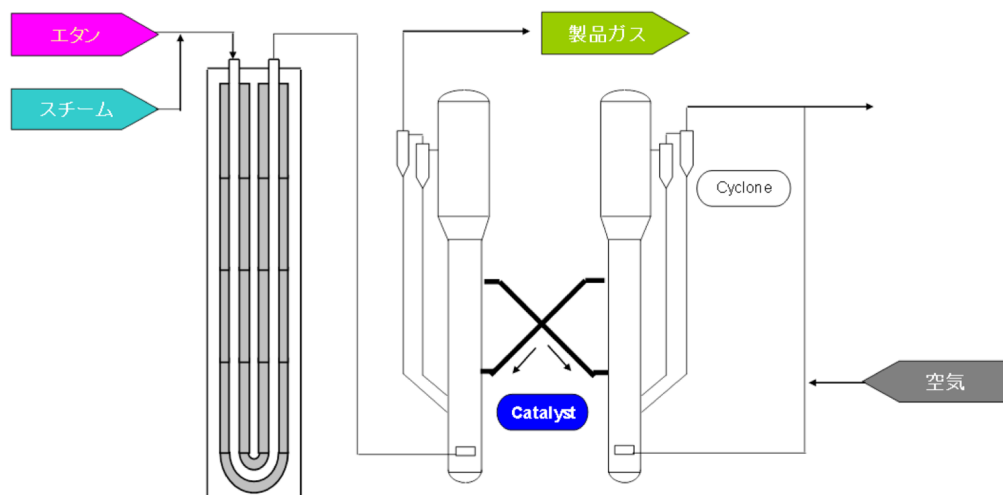
14. エチレンからプロピレン

14.1 E-Flex プロセス

旭化成はエチレンからプロピレンの合成にZSM-5を用いた流動層プロセスを開発した(図6)。エタンはエタンクラッカーで熱分解されエチレンとされた後、急冷しそのまま流動層反応器でZSM-5によりプロピレンに転換される。ナフサクラッカーの副生エタンの有効利用のために開発されたプロセスである。プロセスはE-Flexと名付けられている⁵²⁾。

14.2 ETP プロセス

三菱化学は、表面処理したSSZ-13 (CHA構造Al-silicate) で、エチレンからプロピレンが合成できることを見出している。ワンパスでのプロピレン収率は80%程度期待できプロピレン/エチレン比>3が達成可能と報告されている。活性低下が短時間で生

図6 E-Flex フロー⁵²⁾

じるが、水素により容易に再生できることが見つけられ流動層によるプロセスの開発が進められている⁵³⁾。

15. 脱水素環化反応

Pt/KLゼオライトによるパラフィンから芳香族の製造プロセス (AROMAX) がChevron-Phillipsにより開発された。出光興産はPt/KLをベースにNH₄Fで修飾したPt/KL (PtF/KL) は芳香族収率が高くカーボン析出が少ないことを見つけた。現在AROMAXにはPtF/KLが採用されている⁵⁴⁾。

BP-UOPはGaをイオン交換法で担持させたGa-ZSM-5による連続再生方式 (CCR) によるプロパンの脱水素環化による芳香族製造プロセス (Cyclar) を開発した。サウジアラビアのSABICでベンゼン35万トン/年、キシレン47.5万トン/年のプラントが稼働している。JX日鉱日石エネルギーと千代田化工はGa-ZSM-5 (メタロシリケート) を用いたSwing ReactorによるZ-Formerプロセスを開発しパイロットプラントを稼働させ1年間の実証試験を行っている⁵⁵⁾。

メタンから芳香族の反応ではMo₂C/HZSM-5が活性であることが見つけられている⁵⁶⁾。カーボン析出が著しいが産総研は劣化したMo修飾HZSM-5が水素により容易に再生できることを見つけた⁵⁷⁾ 流動層で再生を繰り返し800℃で転化率20%、選択率60-70%、1,100時間以上寿命があることを確認して

いる。劣化触媒を水素で再生するとメタンが生成してくる⁵⁸⁾。

Shellは微量の脱水素金属とZSM-5用いてエタンからベンゼンを得ている。0.04%Pt-0.08%Fe/ZSM-5ではGHSV=1,000、630℃でエタンの転化率50.89%の時、選択率65.16%で芳香族が得られている。ベンゼンの選択率は36.51%である⁵⁹⁾。

プロパン、ブタンからの芳香族の合成では0.025%Pt-0.09%Ga-ZSM-5+Al₂O₃ binder 20%を用い600℃、1st反応器で転化率99.67%、BTX収率52.1%、エタンを含むFuel Gas、35.3%を得ているが2nd反応器でエタンを脱水素環化させ620℃、BTXの合計収率59.7%を得ている⁶⁰⁾。

16. その他の反応

16.1 ピリジンの合成

ピリジンはCH₃CHO, HCHO, NH₃からChichibabin condensation methodによって合成されている。Co又はPb-ZSM-5がSiO₂-Al₂O₃よりも高収率であることが見つけられ工業化された。失活した触媒はメタノール共存下で容易に再生できることが見つけられている⁶¹⁾。

16.2 トリオキサン

旭化成ケミカルズはSiO₂/Al₂O₃比が15以上のZSM-5が水溶液系でホルムアルデヒドから環状3量体のトリオキサンの合成に有効であることを見つけ

ている。工業化はされていない⁶²⁾。

16.3 ベックマン転位反応

気相ベックマン反応によるε-カプロラクタムの合成プロセスが住友化学により工業化されている (図7)。触媒はハイシリカZSM-5で連続再生式の流動層プロセスが用いられている。活性点はゼオライトの固体酸ではなくメタノールを添加することにより活性が向上することからゼオライト表面のシラノール基が活性種であると解釈されている。プロセスにはメタノールが循環利用されている⁶³⁾。

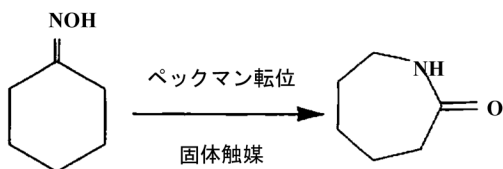
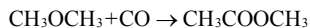


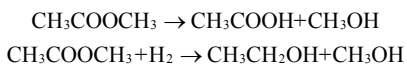
図7 ベックマン転位反応

16.4 カルボニレーション

BPはジメチルエーテル (DME) をMordeniteまたはFerrieriteを用いて気相でカルボニル化すると165℃, 1 MPaでメタノール転化率10~100%で99%の選択率で酢酸メチルが得られることを見つけた。10時間以上の反応で劣化した触媒は400℃のH₂/CO混合ガスで再生可能である^{64,65)}。



酢酸メチルは加水分解すれば酢酸とメタノール、水素化分解すればエタノールとメタノールが得られる。また酢酸ビニルが誘導できる。



16.5 FT合成の二量化プロセス

高温FT合成では主生成物は軽質オレフィンであるのでディーゼルオイルなどの中間留分の製造には

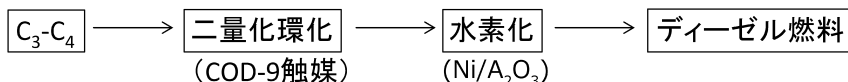


図8 高温FT生成物からディーゼル油の合成

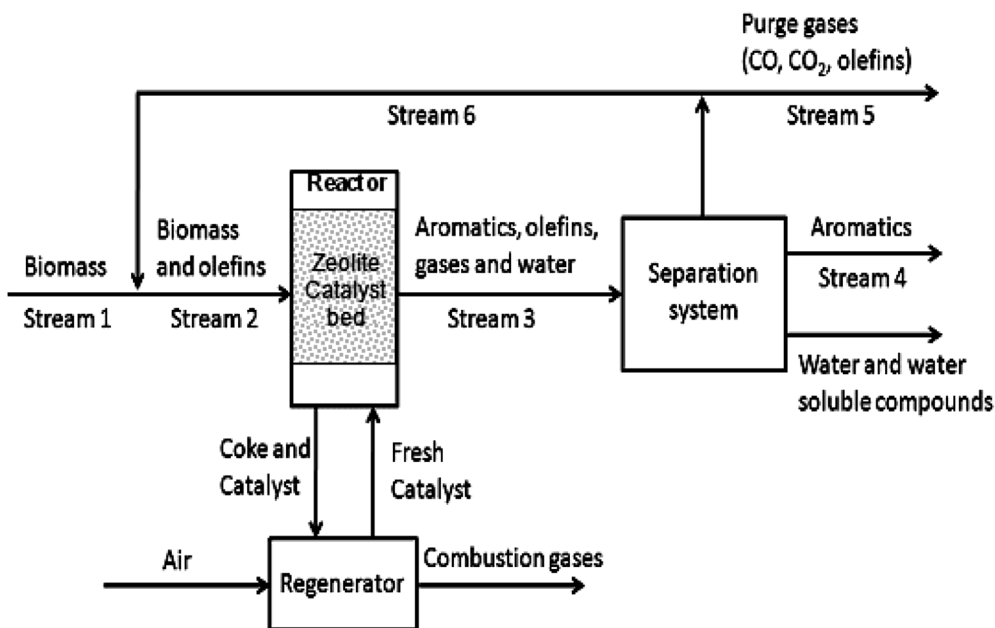
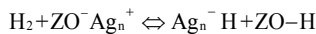


図9 接触迅速熱分解 (CRP) フロー⁶⁹⁾

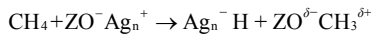
C₃~C₆の二量化が必要となる。南アのPetroSAは、ズードケミー（現クラリアント）のCOD-9と呼ばれるZSM-5型触媒により280℃、55 barで二酸化環化し、Ni/Al₂O₃で水素化し芳香族含有量を0.1%以下のナフテンを主成分とするディーゼル燃料を合成している（図8）⁶⁶。

17. メタンの活性化

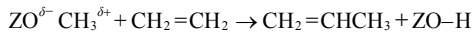
Ag イオンクラスターがメタンを活性化することが東工大の馬場らによって発表されている¹⁷。細孔構造を持たないAg₃PW₁₂O₄₀ではAg_n⁺は水素分子を解離しないが、Y型とA型ゼオライトにAg⁺交換した細孔内のAg イオンクラスター（Ag_n⁺）は水素分子を可逆的に不均等解離吸着する。ゼオライトの役割は不明である。



Ag-YはCH₄のC-Hを不均等解離するのでZO⁻Ag_n⁺を利用するとメタンの活性化が可能である。



解離したCH₃^{δ+}は反応性が高くエチレンと反応しプロピレンが生成する⁶⁷。



18. バイオマス関連

18.1 接触迅速熱分解（CFP）

米国NRELは非可食バイオマスから直接化学品を合成するCFP（Catalytic Fast Pyrolysis）プロセスの開発を推進している（図9）。乾燥粉碎した廃材の粉末は無酸素の条件で触媒と共に熱分解炉で分解しフランとオレフィン、Charが生成する。生成したフランとオレフィンが反応すると芳香族が生成する。ZSM-5を用いるとp-キシレンの収率が高い⁶⁸。

表4 グリセロールの酸化脱水反応

ゼオライト*	転化率%	アクロレイン選択率%
Mordenite (18)	91.8	100
ZSM-23 (51)	79.5	100
HY (5)	89	100

250℃, TOS (h) = 10,

*括弧内はSiO₂/Al₂O₃比

18.2 グリセロールの酸化脱水

グリセロールの酸化脱水によりアクロレインを合成することができる。H₃PO₄/α-Al₂O₃は300℃で転化率100%、選択率70.5%を示す⁶⁹が液相懸濁層バッチ反応ではMordenite (SiO₂/Al₂O₃=18)はアクロレインの転化率は100%で選択率はほとんど100%であることが報告されている（表4）⁷⁰。

19. おわりに

ゼオライトの応用を化学品の合成を中心に述べた。近年の僅かな期間に非常に多くの反応が工業化されている。今後、シェールガスやバイオマスを原料としたオレフィンや芳香族の合成反応や酸化反応にも適用範囲は広がると考えられる。

文 献

- 1) Y. K. Park, W. C. Choi, C. W. Lee, N. Y. Kang, S. Choi, S. H. Oh, D. S. Park, CATSJ Meeting Abstract, A-3S17 (2011).
- 2) SK Energy, KRICT, USP 2011-0039688A1 (2011).
- 3) Michael J. Tallman, Curtis, Sun Choi, Deuk Soo Park, *Petroleum Technology Quarterly*, Q3, 87 (2010).
- 4) SK Energy, USP 7,663,013 (2010).
- 5) NEDO Report 10 (2011).
- 6) 岡部 他, 112nd CATSJ, 1H01 and 1H02 (2013).
- 7) 角田 隆, 関口光弘, “触媒技術の動向と展望”, 76-81, 触媒学会 (2007).
- 8) <http://www.kbr.com/Technologies/Process-technologies/SUPERFLEX/>
- 9) 田中純一郎, *PETROTECH*, 26(9), 755 (2003).
- 10) SINOPEC, 特開平11-217341 (1999).
- 11) 丸井 勝, 触媒シンポジウム講演予稿集, 石油学会, 7-15 (2004).
- 12) UOP light olefin solution for propylene and ethylene production, UOP LLC, A Honeywell Company home page.
- 13) JX日鉱日石エネルギー, 特開2012-201633 (2012).
- 14) W. Liebner, H. Koempel (Lurgi), World Petroleum Congress, Block 3, Forum 15, “Gas to propylene: Report on commercialization by Lurgi” (2005).
- 15) “石油精製プロセス”, 石油学会, 217 (1998).
- 16) Mobil, USP 4,899,002 (1990).
- 17) ジュートーヒエミー, 特開平4-217928 (1992).
- 18) Zhongmin Lin, U.S.-China Coal Conversion and Carbon Management Workshop, Dec. 3 (2009).
- 19) 近松伸康, 新しいプロピレン製造プロセス, S&T出版, 104 (2013).
- 20) 経済産業省資源エネルギー庁, 資源・燃料部石油流通課「石油ガス合成技術開発事業」H18年度成果報告書 II-1 (2006).
- 21) 朝見賢二, エネルギー触媒技術, サイエンス&テクノロジー, 74 (2010).
- 22) J. Q. Chen, B. V. Vora, P. R. Pujado, A. Gronvold, T.

- Fuglerud, S. Kvisle, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **147**, 1–6 (2004).
- 23) E. Guillon, et al., *Oil & Gas Science and Technology*, **64**(6), 731–744 (2009).
- 24) 岩山一由, 多田国之, 触媒, **35**(1), 17 (1993).
- 25) 小島明雄, 齊藤昌男, 緒方政光, 鶴田俊二, ゼオライト, **21**(4), 124 (2004).
- 26) 深津道夫, ゼオライト, **5**(1), 15 (1988).
- 27) 常木英昭, 触媒, **47**(3), 196 (2005).
- 28) 尾中 篤, 岡地隆弘, 井町昌平, ゼオライト, **22**(4), 101 (2005).
- 29) Akzo Nobel, USP 5,986,158 (1999).
- 30) *Petroleum Technology Quarterly*, **Q4**, 87 (2008).
- 31) G. Ondrey, *Chemical Engineering*, **120**(6), 11 (2013).
- 32) 浜名良三, ゼオライト触媒開発の新展開, シーエムシー出版, 97 (2004).
- 33) 杉 義弘, ゼオライト, **26**(3), 98 (2009).
- 34) Thomas J. Kwork et al., *J. Org. Chem.*, **59**, 4939–4942 (1994).
- 35) Ihara Chemical, EP 0248931A1 (1987).
- 36) イハラケミカル, 特開平 5-125003 (1993).
- 37) J. E. Stauffer, USP 2004-0186334A1 (2004).
- 38) J. He, T. Xu, Z. Wang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 2438 (2012).
- 39) 住友化学, 特開 2010-275208 (2010).
- 40) 旭化成, 特開平 5-70391 (1993).
- 41) 山本 純, 辻 純平, 石野 勝, ゼオライト, **23**(4), 144 (2006).
- 42) Peter Bassler, Hans-Georg-Göbbel, Meinlf Weidenbach, *Chemical Engineering Transaction.*, **21**, 571 (2010).
- 43) Matteo Guidotti et al., *Green Chem.*, **13**, 1806–1811 (2011).
- 44) C. Hammond et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 21, 5129 (2012).
- 45) 後口 隆, 叶木朝則, ゼオライト, **21**(2), 20 (2004).
- 46) Montedipe, EP 208,311 (1987).
- 47) Rhone Poulenc, USP 410,501 (1983).
- 48) V. Parvulescu, C. Anastasescu, B.L. Su, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **211**, 143 (2004).
- 49) Monsanto, WO 98/05616A1 (1998).
- 50) 石田 浩, ゼオライト触媒開発の新展開, シーエムシー出版, 197 (2004).
- 51) A. Philippaerts et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 3947–3949 (2011).
- 52) NEDO省エネルギー技術フォーラム2012発表資料 (2012).
- 53) 瀬戸山亨, ゼオライト, **30**(3), 95 (2013).
- 54) 勝野 尚, *PETROTECH*, **31**(9), 651 (2008).
- 55) S. Saito et al., NPRA, Annual Meeting, March, 22–24 (1992).
- 56) L. Wang et al., *Catal. Lett.*, **21**, 35 (1993).
- 57) 産業技術総合研究所, 特許第3,985,038号.
- 58) 張 戦国, 112nd CATS Meeting (2013).
- 59) Shell, USP 2011-0021853A1 (2011).
- 60) Shell, WO 2011/053745A1 (2011).
- 61) 清水信吉, ゼオライト触媒開発の新展開, シーエムシー出版, 208 (2004).
- 62) 石田 浩, ゼオライト触媒開発の新展開, シーエムシー出版, 191 (2004).
- 63) 市橋 宏, ゼオライト, **43**(7), 555 (2001).
- 64) BP Chemicals, WO 2006/121778A1 (2006).
- 65) BP Chemicals, EP 2072123A1 (2007).
- 66) Petro S.A., USP 2008-0257783A1 (2008).
- 67) 馬場 俊秀, 阿部 佳宗, 88th CATS Meeting Abstracts: No. 1, B06 (2001).
- 68) Mary Bidy, Abhijit Dutta, In-Situ Catalytic Fast Pyrolysis Technology Pathway, NREL Technical Report, March, 2013 (2013).
- 69) T. R. Carlson, Yu-Ting Cheng, J. Jae, G.W. Huber, Production of Green Aromatics and Olefins by Catalytic Fast Pyrolysis of Wood Sawdust, *Energy and Environmental Science*, **4**, 145–161 (2010).
- 70) Benjamin Katryniok, Sebastien Paul, Frank Dumeignil, *ACS Catalysis*, **2013**, 1819–1834, (2013).

Introduction of Recent Zeolite Catalysts for Chemicals

Takashi Muroi

Industrial Catalysts Laboratory, President

Zeolites have a lot of unique functions such as; solid acid, dehydration, ion-exchange, shape selectivity, storage of molecular and coordination function with metal of lattice, reaction of hydrocarbon formed in the pore, i.e. hydrocarbon pool mechanism. New chemical applications have been developed using these functions for the production of basic chemicals and fine chemicals. A propylene oxide production (using titanosilicate catalyst with hydrogen peroxide) and a large scale production of light olefins (from methanol by modified ZSM-5 or SAPO-34) are one of the recent topics. Several applications of zeolite for chemical syntheses are introduced here.

Key words: industrial catalysts, application of zeolite, chemical synthesis, MTO, MTP