

## 《解説》

## ゼオライト触媒の形状選択性を利用したジメチルアミンの製造

日東化学工業(株) 事業企画部 深津道夫

## 1. はじめに

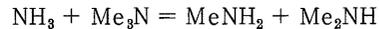
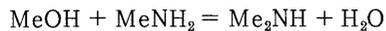
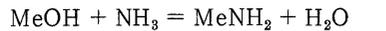
ゼオライトの形状選択性触媒としての利用の可能性が示されてから久しく、その応用に関しては膨大な数の特許、報文が発表されているが、実際の工業的な応用例は極めて少数であり、化学工業においてはキシレンの異性化等二、三の例に限定されている現状である。ゼオライトの触媒としての使い難さ、特にコークに対する鋭敏性がその実用化を妨げる一因ともなっているが、一方ではゼオライトの孔径と反応物、生成物の分子形状及び熱力学的、統計的な生成物分布と産業上の需要スペクトラの整合という制約もゼオライト触媒の応用の領域を狭めている。

有機中間化学品として重要なメチルアミンの製造は、前記の観点から、ゼオライトの形状選択性触媒としての能力を最も効率良く活用できる数少ない例の一つであると言えよう。弊社では、最近、ジメチルアミンの生成に高い形状選択性を有するゼオライト触媒を開発し、2万4千t/y規模の商業プラントにこれを適用した。本稿では、形状選択性触媒の工業的な応用の一例として本技術を紹介し、併せてゼオライト触媒のメチルアミン合成への応用に関する最近の研究を概観する。

## 2. 従来法の問題点

メチルアミンは、メタノールとアンモニアの気相接触反応により合成される。この反応では、モノ、ジ、トリメチルアミン(MMA, DMA, TMA)が同時に生成し、各々が有機合成原料、農薬、医薬原料、染料中間体等としての用途があるが、製品需要は主にジメチルホルムアミドの原料として利用されるDMAに圧倒的に偏っており、MMA, TMAの需要はこの10分の1程度に過ぎない。触媒としては一般にシリカアルミナ等の固体酸が用いられ、400℃、20 atm前後の反応条件の下、固定床反応器にて反応が行われる。この反応は、前記の反応条件下においては非可逆的なメタノールとアンモニア、アミ

ンによる脱水反応、及び生成物規制の形状選択性の発現に必須である生成物間の可逆的な交換反応に大別される。



前群の脱水反応は、プロトン酸、ルイス酸のいずれによっても効率良く進行するが、後群の不均化反応に対してはルイス酸の活性は著しく低い。全体として中程度の反熱反応となり、断熱型の反応器が用いられる。

生成物の組成は熱力学的に支配され、各アミンの選択率(各生成メチルアミン中のC/全生成メチルアミン中のC)は、反応温度及び系内の窒素原子と炭素原子の比(N/C)のみの関数となる。図1に示

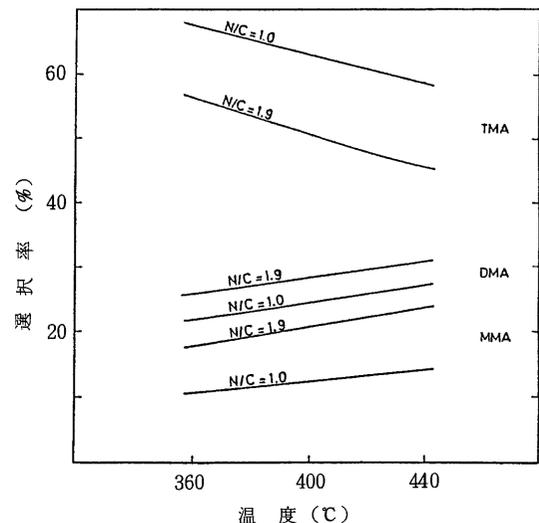


図1 平衡選択率

されるように、需要が最も少なく、アンモニア及び他のアミンと共沸混合物を形成し、分離が困難なTMAが平衡上最も多く生成する。通常反応条件下においては、最も重要なDMAの選択率は反応全領域に亘り平衡値(約27%)を超えず、DMAの生成はThermodynamicsの面ばかりでなくKineticsの面からも不利であるといえる。

生成した各々のメチルアミン及び未反応アンモニアは蒸溜によって分離され、その方式は分離順序、その他の条件により種々のものが考えられるが、現在では図2に示される、アンモニア溜出塔、TMA抽出分離塔、脱水塔、MMA/DMA分離塔から成る4基の主蒸溜塔を用いる方式が最も一般的である。ここで分離されたMMA及びTMAの大部分は、用途がないために反応系にリサイクルされ原料として再利用される。DMAの平衡選択率を向上させるために過剰のアンモニアが用いられ、N/Cは通常2.0前後に調整されるが、反応系に炭素比率の高いTMAが戻されることから、このN/C値を維持するために大量のアンモニアを系内に存在させなければならない。このようにメチルアミン製造プロセスは、大量の未反応アンモニア及び余剰アミンの分離-リサイクルを必要とすることから装置が大型化し、典型的なエネルギー大量消費型のプロセスとなっている。

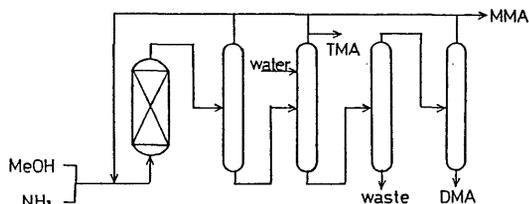


図2 メチルアミン製造プロセス

このような状況を改善するため、過去に種々の合理化が実施されてきた。精製系においては、熱的データ及び気液平衡データの整備とプロセスシミュレーターの進歩によって精密なプロセス条件の最適化が可能となり、徹底したプロセスの軽量化が行われた。反応系においては、平衡到達速度の大きいプロトン酸触媒あるいはDMA生成に有利な高温での副反応が少ない等の特徴を有する種々の優れた触媒が開発され、またプロセス条件の高温化に関する検討も数多く行われたが、その殆どは熱力学的な限界を前提としたものであった。しかしながら、メチルアミンプロセス全系の本質的な改変は、このような反

応系における熱力学上の束縛が存在する限り為され得ず、従来とはコンセプトの異なる触媒の出現が真に望まれていた。

### 3. ゼオライト触媒

DMAに有利な非平衡状態を作り出すために直接Kineticsを調整することは理論的には可能であり、現にこのような提案も為されているようであるが、同様な機構で進行する表面反応の速度あるいは可逆表面反応の速度比を大幅に変化させることは極めて困難であり、少なくとも触媒表面の酸性質調整による吸着特性の変化によってこの目的を達成することは殆ど不可能に近いと思われる。より現実的な手段は、細孔内外の物質移動を調整することによる方法、即ち分子形状選択性の利用であろう。

1964年、Hamilton等<sup>1)</sup>は、pri-及びsec-アルキルアミンの選択的合成にゼオライトの形状選択性を利用する方法を提示した。ここでは、n-ブタノールとアンモニアからブチルアミンを合成する液相反応において、H-モルデナイト及びゼオライト5Aを触媒として用いることによりtri-ブチルアミンの生成を抑制し、pri-, sec-ブチルアミンを優先的に生成させている(この辺りが、生成物形状選択性の効果ははっきりとした形で示された最初の例ではないだろうか)。その後、特にペンタシルゼオライトの出現によってゼオライト触媒の形状選択性への関心と実用化の機運が高まると共に、この方面の研究が活発化し、メチルアミン合成に関しても多くの特許、報文が発表されている。以下、これらの報告を参照しつつ、形状選択性触媒のメチルアミン合成への利用について具体的に解説する。

#### 3.1 孔径の制御

メチルアミン分子の限界ディメジョン(原子の結合間隔及びVan der Waals半径に基づく分子の長軸断面の径)は、筆者の計算によれば、MMA, DMA, TMA各々4.1, 4.9, 6.1Åであり、DMA/TMAの識別に最適なゼオライト酸素環の員数は8

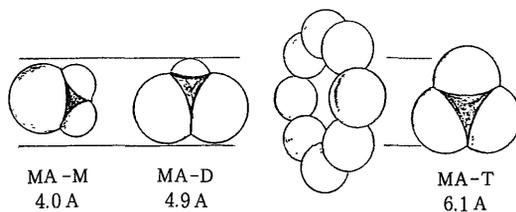


図3 メチルアミン分子の限界ディメジョン

及至 10 であると思われる。特に約 5 Å の環径を有する ZSM-5 は本反応に高い選択性を示すはずであるが、筆者らの試験によれば、ZSM-5 のメチルアミン合成反応に対する形状選択性の効果は非常に小さい。持田等<sup>2)</sup>は、各種ゼオライトを用いてメチルアミン合成反応を行い、その選択性を比較している。この結果によれば、E-5, Ω, モルデナイト等の 8~12 員環に亘る幅広い環径を有するゼオライトが本反応に形状選択性を示している。実際は、形状選択性の発現にとってゼオライトの孔径と限界分子径の関係は極めて微妙であり、これらのゼオライトは、カチオン等の異原子の存在、環の歪みまた格子の収縮等により、分子の拡散に有効な孔入口の径は精密に限界値に制御されていると思われる。

表 1 各種ゼオライト触媒の選択性  
(Mochida et al.<sup>2)</sup>)

触 媒 (Received Form)	MeOH 転 化率(%)	選 択 率 <sup>注)</sup>		
		MMA	DMA	TMA
E-5 (Na, K)	43.2	25.8	40.1	34.1
ZSM-5 (H)	88.6	6.5	21.8	71.7
Ω-5 (Na, K)	48.4	28.9	28.4	42.7
Zeolon (H)	85.5	9.5	31.7	58.8
13X (Na)	72.7	6.6	13.0	80.4
SK-40 (Na)	10.3	17.3	11.8	70.9
平衡値 (筆者)	99.9	12.3	24.4	63.3

触媒 100mg, 反応温度 400°C,  
W/F = 4.8min·mgcat/ml,  $P_{\text{MeOH}}, P_{\text{NH}_3} = 0.07 \text{ atm}$   
(注 1) : 筆者の定義に換算した値

表 2 各種ゼオライト触媒の選択性 (特許実施例より)

触 媒	反応温度 (°C)	N/C	MeOH 転化率(%)	選択率(%)			平衡選択率(%)			参考
				MMA	DMA	TMA	MMA	DMA	TMA	
ゼオライト A	360	1.5	98.5	27.8	59.3	13.0	15.0	24.5	60.5	(9)
モルデナイト	400	1.0	94.5	20.7	59.0	20.3	12.3	24.4	63.3	(19)
FU-1	380	2.1	85.0	30.1	38.1	31.8	21.0	27.7	51.3	(7)
フェリエライト	375	0.8	77	21	52	27	8.8	20.8	70.4	(3)
エリオナイト	400	0.8	89	14	32	54	9.6	22.4	68.0	(3)
モルデナイト	350	0.8	86	31	43	26	7.9	19.1	73.0	(3)
モルデナイト	320	1.9	95.8	26.7	62.0	11.3	15.1	22.8	62.1	(20)
Rho (H)	300	1.0	87	19	48	33	7.8	17.3	74.9	(8)
シャバサイト(K)	400	1.0	96	20	55	24	12.3	24.4	63.3	(8)
ZK-5	350	1.0	92	12	69	19	10.0	21.0	69.0	(8)
Rho (TEOS 処理)	300	1.0	88	19	77	3	7.8	17.3	74.9	(13)
シャバサイト(〃)	400	1.0	97	17	58	25	12.3	24.4	63.3	(13)
ZK-5 (〃)	350	1.0	98	22	73	6	10.0	21.0	69.0	(13)
Nu-3	360	1.5	99.5	28.4	35.2	36.4	15.0	24.5	60.5	(6)

モルデナイトは、様々な修飾によって有効細孔径を広範、且精密に制御することが可能なゼオライトの一種である。モルデナイトの形状選択性はカチオン、特にナトリウム及びカリウムイオンの影響を非常に敏感に受け、メチルアミン合成反応の場合は、例えばナトリウムイオンが 2% 以上存在すると MMA の選択性が向上し<sup>3)</sup>、0.2~2% では DMA が優先的に得られる<sup>4)</sup>。H型のモルデナイトは本反応には殆ど形状選択性を示さない。また、モルデナイトに La, Mg, Cu 等のイオンを導入することにより DMA 選択性が改善することも報告されている<sup>2)</sup>。

モルデナイト以外のゼオライトでは、ZSM-11, 21<sup>5)</sup> また Nu-3<sup>6)</sup> なるレピナイトを用いて MMA を優先的に得る方法、また DMA の選択的製法に関しては FU-1<sup>7)</sup>, Rho<sup>8)</sup>, シャバサイト<sup>8)</sup>, ゼオライト A<sup>9)</sup> に関する特許が出願されている。

形状選択性の原理からは最小分子である MMA の生成が常に優先するものと予想されるが、この場合は中間的なサイズの DMA を他に比して圧倒的に多く生成させることが可能である。これは、ゼオライトの空洞内部 (モルデナイトの場合のように平行々路であっても、カチオン等の作用により孔入口に最大拡散抵抗を有する空洞と考えることが出来よう) では平衡反応が生起し、ここにおいて TMA 分子の逃散が妨げられる結果 N/C が低下し、図 1 に示されるように低 N/C 領域では MMA の生成が熱力学的に抑制されることから、DMA 分子に対する拡散障壁が低い場合、DMA の選択性が増大するものと

考えられる。

ゼオライトの孔径の制御は、高い形状選択性を得る上で最も重要な要素であり、前記のイオン交換の他、リン、硼素、マグネシウム、フッ素化合物等の異分子を導入する方法<sup>10, 11)</sup>等、数多くの修飾法が検討されている。最近では、ゼオライトの外部表面に第三物質の単分子から数分子の層を形成することにより孔径を調整する方法<sup>12)</sup>が開発され、精密な孔径制御法としてその応用が期待されている。この方法は、トリメチルシラン等のゼオライト結晶内部に拡散することの出来ない大きいサイズのケイ酸アルコキシド分子を結晶外表面のシラノール基と結合させ、シロキサン結合によるシリカ層を形成せしめ、その層の厚さによって極めて高精度に孔径の調整を行うものである。この技術は、細孔内部の酸性質に全く変化を与えずに孔径を制御出来るという重要な利点があり、また、外表面の孔入口のみに拡散の抵抗を賦与することにより形状選択性を制御出来ることを示し、結晶子内部の濃度勾配は緩く、外表面に拡散の抵抗が集中していることを実証した点においても重要であろう。ベルグナ<sup>13)</sup>等は、この原理に基づいて修飾したゼオライト触媒をメチルアミン合成に応用し、極めて高い選択性でジメチルアミンを得る方法を示している。これは、H型シャバサイト、ZK-5あるいはRhoゼオライトを液相中にてシランもしくはシリコン化合物で処理することにより、細孔径と外部表面活性を制御する方法である。例えばRho-TEOS(テトラエチルオルソシリケート処理)の場合、表2に示されるようにDMA 選択率は実に77%、TMA 選択率3%と、完璧に近い形状選択性の効果が現れている。

この他の孔径制御法としては、第三物質を使わずに直接結晶構造に変化を与える方法がある。ゼオライトを酸、アルカリ、EDTA等で処理することにより脱アルミニウムが起り、結晶フレームワーク中のAl原子のノンフレームワーク位置への移動はスチームの存在あるいは熱処理により促進され、さらにこれに伴い構造のリアレンジメントに基づく格子の収縮が起ることが知られている<sup>14)</sup>。筆者等の実験によれば、図4に示されるように、モルデナイトを予め高温でスチームと接触させることによって、DMAの選択率を一段と向上させることが出来る。この効果の度合は、H型に近いモルデナイトの場合、より大きい。スチーミングによる一部のAl原子の非結晶構造位置への移動に基づく孔入口の収縮が

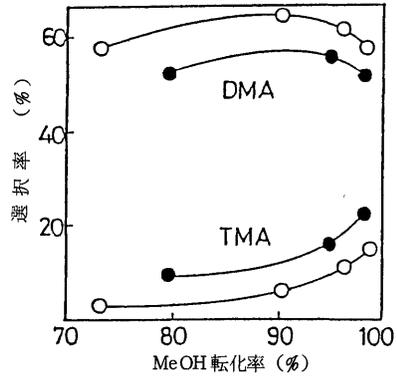


図4 スチーミング処理の効果 (修飾モルデナイト触媒)

● : 無処理  
○ : スチーミング(400℃, 15 atm, 20 hr)

この効果の一因となっていることが考えられる。モルデナイトの有効細孔径は、カチオンの存在によって幅広く変化するが、このような熱処理あるいは水熱処理による影響も他のゼオライトと比較して、より受け易いようである。

### 3.2 外表面活性の制御

孔径の調整に加え、外部表面活性の制御はゼオライト触媒の形状選択性を有効に利用する上で非常に重要である。弊社の修飾モルデナイト触媒の粒子構造は、模式的に図5のように示される。最小粒子単位である約300~1000Åの結晶子が凝集して約200μmの二次粒子を形成し、これらの粒子の間隙が二次、三次の細孔を形成している。その表面積は全表面積の10%以上に達し(40~60m<sup>2</sup>/g)、ここにおいては平衡反応が生起することから、形状選択性を効果的に発現せしめるためには、この外部表面の活性あるいは面積を制御することが必要である。これは、多くの場合、異分子の導入による外表面の選択的な被毒化によって行われ、導入される分子としてはケイ素化合物等の無機化合物の他、アルキルピリジン、アルキルキノリン類<sup>15)</sup>等の有機化合物が検討されている。前述のケイ素アルコキシド分子を表面

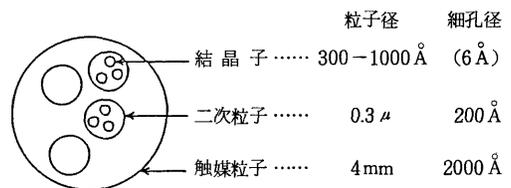


図5 モルデナイト触媒の粒子構造モデル

シラノール基に結合させることにより外表面にシリカ層を形成する孔径制御法は、層上のシラノール基が不活性であることから外表面活性の制御という面においても効果がある。表2に示される極めて高いDMAの選択性は、孔径の精密制御及び外表面活性の制御の相加的な効果によって得られたものであろう。

異分子の導入に依らない方法としては、脱アルミニウムに基づく方法が挙げられる。脱アルミニウムに伴い酸点の数が減少することから、分子径の大きい脱アルミ剤を使用して外表面を選択的に脱アルミニウムすることにより、外表面活性を制御することが可能である。この原理に基づき、Barri<sup>16)</sup>等は最近興味ある方法を提案している。これは、結晶内部に拡散出来ない大きさの熱分解性のカチオン、例えば tetrapropylammonium bromide 等により外表面カチオンをイオン交換した後、熱処理によってこれを分離蒸発させ、外表面を選択的に脱アルミニウムするものであり、一般的な外表面制御法として有効な手段であるように思われる。

また、水熱処理あるいは熱処理に基づくシンタリング、即ち微細結晶子の消滅と結晶子同士の融着により外部表面積を減少させることによって同様な効果を得ることが出来る。前述のスチーミングによるDMA選択性の向上にはこの効果が一部原因している。

### 3.3 低温反応

ゼオライトは一般にコーク生成能が高く、また微細な結晶構造の内部で反応が起るため、コーク沈着による活性低下を起し易い。これがゼオライト触媒の工業的な利用を妨げる一つの原因であるとも言えよう。図6は、従来同様の反応条件でメチルアミン合成反応に対するモルデナイト触媒の安定性を試験した結果であるが、ここに示されるようにカーボンもしくはカーボン前駆物質の孔内外への蓄積により活性は短時間の内に急低下し、選択性はMMAの方向に急速に変化している。表3は弊社の触媒について、カーボン生成反応の活性化エネルギーと密接に関連する劣化の活性化エネルギーとメチルアミン合成反応の活性化エネルギーを比較したものである。両者の差は非常に大きく、この触媒の場合は反応温度の低下によってカーボン生成反応を選択的に抑制することが可能

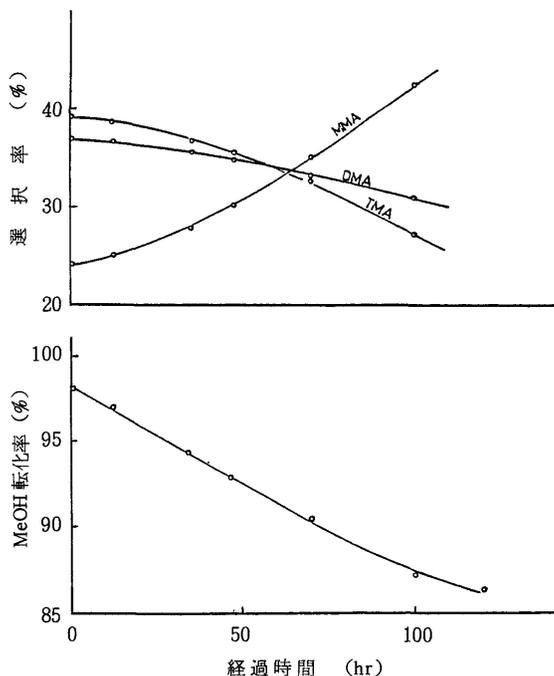


図6 モルデナイト触媒の経時安定性  
380°C, NH<sub>3</sub>/MeOH : 1/1 (wt), 20 atm

表3 活性経時変化

反応温度 <i>T</i> (°C)	経過時間 <i>t</i> (hr)	$k_0/k$ (注1)	劣化定数 <sup>(注2)</sup> <i>b</i> (1/hr)	活性化エネルギー (kcal/mol)	
				劣化 $E_d$ <sup>(注3)</sup>	反応 $E$
310	1400	1.128	$8.58 \times 10^{-5}$	55.3	20.1
330	522	1.244	$4.19 \times 10^{-4}$		

N/C : 2.1, 20 atm

(注1) MeOH に対し一次反応を仮定

(注2)  $b = 1/t \ln(k_0/k)$

(注3)  $b = b_0 \exp(-E_d/RT)$

であることが示される。しかしながら、工業的に満足な安定性を得るためには、従来触媒では殆ど反応が進行すらない300°C以下という低温で触媒を使用しなければならない。H型のモルデナイトは本反応に極めて高い活性を示し、このような低温においても充分使用可能であるが、この触媒はDMAに対する形状選択性を殆ど呈さない。高い形状選択性を発現せしめるには前述の孔径制御及び外表面活性の制御が必須であるが、イオン交換、熱処理等の処理は概して活性に悪影響を与え易く、高い選択性を維持しつつ工業的に満足な低温活性を得るためには、バランスのとれた精密な制御を行わなければならない

表4 触媒性能

触 媒	反応温 度(°C)	転化率 (%)	選択率(%)			k (1/sec)
			MMA	DMA	TMA	
従 来 触 媒	400	99	22	27	51	0.3
修飾モルデナイト	320	98	30	60	10	0.2

原料 NH<sub>3</sub>/MeOH = 1/1 (wt比), 20atm

い。弊社のモルデナイト触媒は、イオン交換、特にナトリウムイオンの調整及び水熱処理等の処理により、非常に高い低温活性と形状選択性を有し、実装置においては、反応条件とプロセス面の工夫によって、触媒を再生すること無くはば一年間の連続操業を達成している。

図7は、本触媒についてDMA 選択率と反応温度の関係を示したものである。従来触媒の下では反応温度が高い程平衡上DMAの生成は有利であったが、この場合は正反対に反応温度の低下によって選択性が向上する。さらに、反応温度が下がるに従い、最高選択率を与えるメタノール転化率は高転化側にシフトし、また高温反応では転化率が100%に近づくにつれ形状選択性が急速に低下するのに対し、低温においては97~98%という高転化率領域においても高い非平衡性を示すようになる。これは、温度上昇に従いカチオンのモビリティが増大し、これによる孔径狭窄効果が減ること、及び一種の活性化拡散である結晶内拡散の活性化エネルギーがTMA > DMA であるために、低温では両分子の孔入口における拡散の差が増々増大することによるものと思われる。

このように、反応の低温化は、触媒寿命の面ばかりでなく、

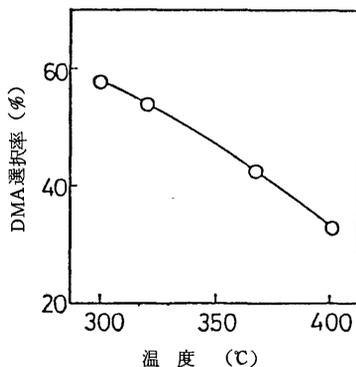


図7 反応温度と選択率(修飾モルデナイト触媒 NH<sub>3</sub>/MeOH=1 wt/1 wt, 20 atm)

りでなく、ゼオライト触媒の形状選択性を有効に利用する上においても極めて重要な要素である。低温反応を可能とするためには触媒の低温活性及び高選択性の両立が必須であり、この観点から孔内部の活性点に影響を与えずに孔径を調整する前述の外表面シラノール分子層による孔径制

御法は、ゼオライト触媒を工業的に応用する上で今後その重要性を増すことになる。

#### 4. ゼオライト触媒を用いたメチルアミン製造プロセス

##### 4.1 プロセス説明

ゼオライト触媒によるメチルアミン製造においては、基本的には前述の所謂4塔方式をそのまま適用でき、またこの方式が本触媒にとっては最も有利であろう。この方法ではMMA分離が最後に行われることから、本触媒の効果によりMMAが減少する結果、全塔の負荷軽減が可能となるからである。しかしながら、新触媒の下では反応条件及び生成物組成が従来触媒の場合と大幅に異なることから、プロセスの改造は必須であり、またカーボン生成反応抑制等に関してゼオライト触媒に特有なプロセス上の工夫も必要となる。プロセスの最適化には、環境に敏感なゼオライト触媒の性質上、正確なプロセスシミュレーションが必要であるが、従来は熱力学的に正確且つ容易に算出可能であった流出物組成に関する予測は、ゼオライト触媒の下では数多くの実験データの蓄積に頼らざるを得ない。また、プロセス流量の減少に伴い、断熱反応器回りの制御に関する対策、そしてプロセス組成の変化から、熱回収システムに関する再検討も必要となるだろう。

生成物の一部のリサイクルを伴うゼオライト触媒を利用したプロセスに特有な問題の一つは、リサイクル物質の望ましい化合物への転化が触媒の反応物規制の形状制限によって抑制され、生成物形状選択性の効果が相殺されることである。メチルアミン製造プロセスにおいては、TMAがアンモニアと共沸化合物を形成するために、一部のTMAが反応塔へ戻ることは避けられないが、TMAの生産量が極めて低い場合は、TMA→DMAの転化が起こらないためにTMAが系内に蓄積し、ゼオライト触媒の形状選択性の効果が十分に発揮されないという事態が生ずる。表5はこの様子を実験的に示したものであ

表5 マスバランス(図8-Iの場合)

条 件	触媒：シリカアルミナ, 400℃, 20atm					触媒：修飾モルデナイト, 350℃, 20atm				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
フ ロー	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
NH <sub>3</sub>	5.2	55.9	50.7	50.7	—	5.2	52.7	47.5	47.5	—
MMA	—	11.7	12.4	11.7	0.7	—	11.0	11.7	11.0	0.7
DMA	—	—	11.9	—	11.9	—	—	11.9	—	11.9
TMA	—	17.8	19.0	17.8	1.2	—	16.2	17.4	16.2	1.2
MeOH	20.0	20.0	0.3	—	—	20.1	20.1	0.4	—	—
H <sub>2</sub> O	—	—	11.1	—	—	—	—	11.1	—	—
トータル	—	105.4	105.4	80.2	—	—	100.0	100.0	74.7	—

(注) 流量はベンチ試験に基く重量相対値

表6 マスバランス(図8-IIの場合)

条 件	触媒 A：修飾モルデナイト(350℃), B：シリカアルミナ(400℃), 20atm					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
フ ロー	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
NH <sub>3</sub>	5.3	43.3	37.7	37.7	38.0	—
MMA	—	8.2	11.6	11.2	8.2	0.4
DMA	—	6.3	13.5	—	6.3	13.5
TMA	—	8.0	11.7	11.6	8.0	0.1
MeOH	20.1	20.1	0.4	—	—	—
H <sub>2</sub> O	—	—	11.0	—	—	—
トータル	—	85.9	85.9	60.5	60.5	—

(注) 流量はベンチ試験に基く重量相対値

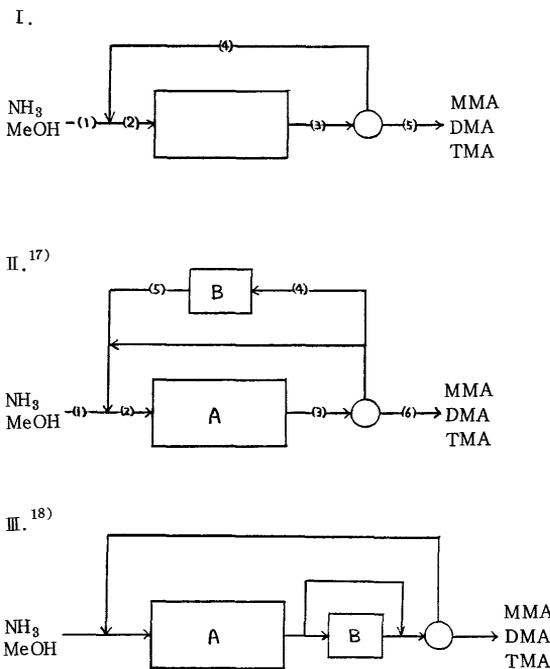


図8 リアクター配列例

(A：ゼオライト触媒, B：平衡型触媒)

る。ここでは結果をより強調する目的でやや高い反応温度が用いられているが、この条件下においては結果は従来触媒と殆ど差が無く、新触媒導入の動機は全く存在しない。こういった問題は、例えば図8-II<sup>17)</sup>のように、従来の平衡型の触媒をゼオライト触媒に組み合わせて使用することにより解決される。実際はこの平衡型触媒反応器は極めて小型なもので、極く一部のリサイクル物質を通過させるだけで表6同様の非常に大きな全体効果が得られる。

欧米では一般にTMAの需要が日本に比べ多いこ

とから上記のような方式は不要であろう。しかしながらDMAに対するTMAの生産量がある値を超えると、逆の意味で本触媒単独では対応出来なくなる場合がある。このような場合は図8-IIの平衡型反応器の条件変更あるいは例えば図8-III<sup>18)</sup>に示される方式で平衡型反応器を組み合わせることによりTMAを増産することが可能であるが、むしろ触媒の修飾により生産バランスに見合う性能を付与した触媒を単独で使用するのが得策であろう。モルデナイト触媒は、このような場合、修飾の制御によって幅広く選択性を調整することができるという重要な利点を有する。

一般に、生成物規制の形状選択性触媒を用いたプロセスは、従来プロセスに比べ、リサイクル流量の減少及び全系の流量減少等から反応条件の変動に対しより鋭敏であり、また生産条件の変動に対しても柔軟性に欠ける面があるが、本プロセスは、前記方式を含む種々のプロセス技術によって多様な生産条件に対応することが可能であり、反応系その他の外乱に対しても従来以上に安定したプロセスとなっている。

## 4.2 効果

本触媒の下では、MMA、TMAの生成が抑制される結果、単離されたこれらのアミンのリサイクルは実質上不要となる。また、反応はもはや熱力学的制約を受けず、従来のように高いN/Cを保つ必要はなくなり、さらにN/Cの最も低いTMA分子の反応系への戻り量が減少するため一定のN/C値の維持に必要なアンモニアの量が減少し、リサイクルフローを含めた全系の流量が大幅に削減される結果、プロセスの小型化、省エネルギー及び装置能力の向上といった効果もたらされる。また、各フロー中のアンモニア量の減少に基づく露点上昇から新たな熱利用の可能性も生ずる。

弊社のプラントにおいては、本触媒の導入により約40%のエネルギーコストが節減された。装置能力の向上については、弊社の場合は諸般の事情により小幅に抑えているが、一般的なプロセスでは、本触媒の使用により30~40%の生産能力の増大が期待出来る。またプラント新設の場合は従来プロセスに比べ約30~40%装置が小型化し、その分建設コストが削減される。

その他の効果としては、微量副生物生成の減少が挙げられる。弊社のプラントでは、触媒の形状選択性及び低温反応の効果によって、ジメチルエーテル、炭化水素類、一酸化炭素、二酸化炭素、高級アミン等の副生量は従来触媒に比べ1/20~1/2に減少し、製品品質の改善と原料原単位の向上もたらされた。また、これらの不純物の一部が蒸溜塔内に蓄積し、塔段効率及び溢流速の低下の原因の一つとなっていたが、新プロセスにおいては不純物生成量減少の結果、蒸溜塔効率は著しく改善されている。

## 5. 終わりに

以上、ゼオライト触媒の形状選択性を工業的に最も効率良く利用出来る典型的な一例として、ジメチ

ルアミンの選択的製造に関し解説を行った。

ゼオライト触媒の形状選択性の効果的な発現にとって最も重要な要素は、①有効細孔径の精密調整、②外部表面活性の制御、③反応の低温化の3点に集約される。ゼオライトの修飾法は測定手段の進歩と相まって増々高精度化しつつあり、メチルアミン合成においては、前述のように結晶表面への異分子層形成による精密な孔径制御法等の方法に基づく極めて高い形状選択性の効果が報告されている。また弊社の実験室においても種々の修飾法による上記要素の改善によって、高転化率領域でTMA生成を実質上完全に抑制することが可能となっている。形状選択性触媒の実用化は、冒頭で述べた制約があるにしろ、このような修飾技術の進歩によって今後増々その幅を拓げて行くことが期待される。

## 参 考

- 1) USP 3384667
- 2) I. Mochida et al., *J. Catal.*, **82**, 313 (1983)
- 3) 特開昭 56-113747
- 4) 特開昭 59-210050
- 5) USP 4082805
- 6) EP 107457
- 7) 特開昭 54-148708
- 8) 特開昭 61-178951
- 9) 特開昭 58-69846
- 10) 岡崎, 須藤, 鳥羽, 黒崎, 触媒 **25**, 13 P (1983)
- 11) N. Y. Chen et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 6783 (1979)
- 12) 丹羽, 服部, 村上, 化学工学 **49**, 550 (1985)
- 13) 特開昭 61-254256
- 14) J. Scherzer, *J. Catal.*, **54**, 285 (1978)
- 15) 難波, 中西, 伊中, 八嶋, 触媒 **25**, 10 P (1983)
- 16) EP 171981
- 17) 特開昭 57-169445
- 18) USP 4398041
- 19) 特開昭 58-49340
- 20) 特開昭 59-227841