

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：15101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630412

研究課題名(和文)メタンからパラキシレンの合成

研究課題名(英文)Production of paraxylene from methane

研究代表者

片田 直伸 (Katada, Naonobu)

鳥取大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00243379

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：メタンから高い価値を持つ物質への転換反応として、メタンとベンゼンなど芳香族化合物からアルキルベンゼンの合成を試みた。Co/MFIゼオライトを触媒としてメタンとベンゼンからトルエンを生成することが可能となった。既存の技術と組み合わせると、PET樹脂の原料として大量に生産されているパラキシレンの炭素原子のうち1～2をメタンから供給する新しい経路が可能となる。メタンの炭素が使われていることを同位体を用いて慎重に確認し、さらCoとゼオライトのイオンサイトの共存によって特別な触媒活性が発現することも見出した。エタン・プロパンでも同様の反応を見出し、こちらも未利用資源の有効利用の道をひらくと期待される。

研究成果の概要(英文)：For conversion of methane into value-added materials, we attempted the formation of alkylbenzene from benzene and methane. Production of toluene from methane and benzene over Co/MFI zeolite catalyst was found. By combination with a conventional technique, production of para-xylene, which has been produced in a huge amount as a raw material of PET resin, is possible with using one or two carbon atoms in one xylene molecule. The presence of carbon from methane was confirmed by experiments using isotope. Co-presence of Co and ion exchange site of zeolite has been clarified to create the novel activity. Ethane and propane were found to have the similar reactions, which also open a way to efficient use of these unused resources.

研究分野：固体触媒化学

キーワード：メタン コバルト ゼオライト アルキルベンゼン 小分子アルカン

1. 研究開始当初の背景

多量に消費される PET (ポリエチレンテレフタレート) の中間原料であるパラキシレンは、現在は ZSM-5 ゼオライトを触媒とするトルエンの不均化によるキシレン異性体混合物の生成と、そこからのパラキシレンの分離によって作られている。我々は ZSM-5 ゼオライトの外表面にシリカを化学蒸着(CVD)すると細孔入口径が制御され、トルエン不均化でパラキシレンのみが生成することを見出している(図 1)。パラキシレンの選択性は既往の研究中第一位である¹⁾。

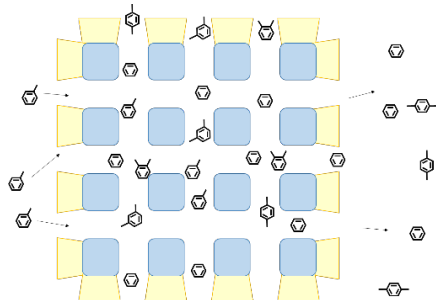


図 1: シリカ/ZSM-5 によるトルエン不均化によるパラキシレン選択合成の模式図

原油の供給が逼迫する一方でトルエンを含む単環芳香族はガソリン・石化原料としての需要は落ちておらず、その一方でシェールガス革命によってメタンの供給が過剰となっている。Ga, Mo, Ag などの金属を含有する ZSM-5 ゼオライトは触媒としてメタンを選択的に芳香族化することが見出され、メタンからキシレン異性体を含む芳香族混合物の製造は試みられている[例えば Gabrienko ら²⁾。しかしながらメタンの反応性は低く、工業的に有効な流通式反応で継続的にメタンから有用な生成物の生成が確認されたことはない。

2. 研究の目的

- (1) ベンゼンなど単環芳香族のメタンによるメチル化に有効な固体触媒を見出す。先行文献に基づき、遷移金属を担持した ZSM-5 ゼオライトを中心として探索する。
- (2) ベンゼンあるいは比較的用途の乏しいトルエンとメタンからパラキシレンを一段で製造するか、もしくは既存のプロセスと組み合わせて製造する方法を見出す。

3. 研究の方法

- (1) 先行文献のほとんどはメタンともう一つの反応物の存在下で固体上に生成物の痕跡を見た程度の報告であり、触媒反応としてはほとんど前例がない。そこでトルエンやベンゼンとメタンの共存下でさまざまな

条件・さまざまな触媒で反応を行い、起きる現象を調べた。

後述のように副産物としてトルエン不均化の新しい触媒が見出されたので、その性能に関する検討も行った。このためにはメタンとトルエンを高圧固定床流通式反応器で固体触媒を用いて反応させ、生成物を捕集して GC (ガスクロマトグラフィー) 分析した。

同時に、トルエンとメタンからは一段でキシレンを製造することは困難で、速いトルエン不均化ばかり起きてメチル化活性の測定が困難であることがわかったので、この時点でパラキシレンの製造は二段階で行うことに決め、ベンゼンのメタンによるメチル化に絞って研究した。この過程ではメタンとベンゼンを高圧固定床流通式反応器で固体触媒を用いて反応させ、生成物を捕集して GC 分析した。比較的高い収率でトルエンの生成が観察される場合があったので、メタンの炭素がトルエンに取り込まれていることを確認するため、¹³CH₄ のボンベを購入、これを原料として反応を行った。ただし実験上の都合から低圧で行う必要があり、また貴重な ¹³CH₄ を使うためにこの時点で触媒の組成と反応条件を最適化した。つぎに ¹³CH₄ と通常のベンゼンの反応を常圧固定床流通式で行い、生成物を ¹³C NMR (核磁気共鳴) および GC-MS (GC-質量分析計) で分析した。

4. 研究成果

- (1) 773 K におけるトルエンとメタンの反応によってキシレンが多く生成する場合があったが、実際にはメタンは直接キシレンの生成に関与しておらず、還元条件でトルエンの不均化における劣化が抑制され、不均化が高速で進行していた。そこでこれに着目し、トルエン不均化の新しい触媒の探索を行った。

トルエンの不均化で生成するキシレン異性体のうち、工業的に重要なのはパラキシレンである。ZSM-5 ゼオライト触媒の外表面にシリカ層を形成すると細孔の出口の直径(細孔入口径と呼ばれる)が狭められ、キシレン異性体のうちスマートなパラキシレンのみが系外に出るといった形状選択性が発現し、パラキシレン選択性が高くなる。この反応では同じ種類の触媒を用いるとき、反応条件を変えて転化率を上げると、パラキシレン選択率が下がる傾向がある。したがって、より高転化率かつ高選択率で反応を行うことのできる触媒の開発が求められ

ている．既に転化率 30%で選択率 93%の工業プロセスが実現している³⁾．後段の分離プロセスが不要となる選択率 99.7%を目指して研究が行われているが，シリカ修飾酸型 ZSM-5 触媒では転化率 10%・選択率 99.6%の壁を破ることは困難であることがわかってきている¹⁾．転化率と選択率のどちらかがあと少しでも上がれば，この壁を破れるかもしれない．そこで ZSM-5 ゼオライトに各種金属を添加して活性を調べた．

ZSM-5 に各種金属を添加したところ，Ni を添加すると，H 型より初期活性(反応開始から 75 分後の活性)が高くなった．ただし劣化が速かった．他には活性を高める成分は見られず，多くの場合活性が下がった(図 3)．

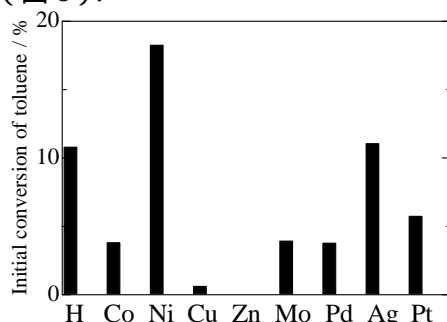


図 3: 各種金属を 120%担持した ZSM-5 のトルエン不均化に対する初期活性

つぎに Ni の担持率を変化させたところ，200%付近で最も高い活性が見られ(図 4 の) 過剰に添加すると活性は低下した．また，プレステッド酸のテスト反応としてよく用いられるクメンの分解反応(クメン → ベンゼン + プロピレン)においても同様に，Ni 担持によって活性が向上し，200%付近が最も高い活性を示した(図 4 の) ．

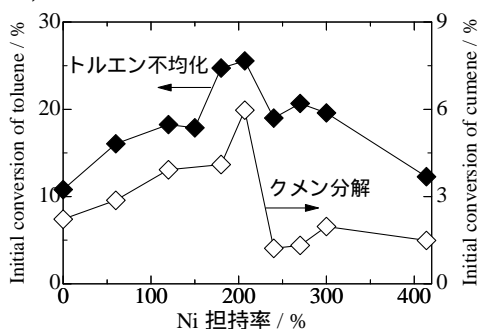
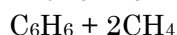
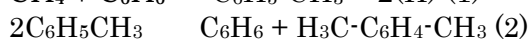


図 4: トルエン不均化とクメンの分解に対する Ni 担持率と初期活性の関係

これらから，Ni の添加によって酸強度向上か酸点の増加が起き，このために活性が向上したと考えられる．担持率 200%はイオン交換サイトと Ni の比が 1 対 1 である

ことを示しており，このようなときに最も高い活性が得られることがわかった．

(2) (1)に示すようにトルエンとメタンから一段でキシレンを得ようとしても，トルエン不均化の速度が速いので基礎的データを得ることが難しく，また実用的にもベンゼンのメチル化(1)とトルエン不均化(2)を組み合わせた(3) = 2 × (1)+(2)または(4) = (1)+(2)の方が有利である．ここでは，水素はどのような生成物になってもよいので(H)と記載しているが，これ以外の反応を組み合わせなければ H₂となる．



ここで，メタンの有効利用である(1)がほぼ前例のない困難な反応であるので，この反応を促進する触媒を探索した．

メタンとベンゼンを 773 K， $W_{\text{cat}} / F_{\text{benzene}} = 4.6 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{benzene}}^{-1}$ ，メタンとベンゼンの分圧それぞれ 1.2，0.29 MPa で反応させたところ，ほとんどの場合，物質収支(回収物質中の芳香環数/供給したベンゼン分子数)はほぼ 100%であった．トルエンやエチルベンゼンなどが H-ゼオライトを触媒とした回収物質に見られた．先行の研究からは H-ゼオライトにはメタンを有用物質に転換する能力はないと信じられ，これはメタンの脱水素によって生じた水素によりベンゼンの水素化分解が起きて例えばシクロヘキセンができ，これが骨格異性化してメチルシクロペンテンになり，そのメチル基が別のベンゼンと不均化を起こしてトルエンとなるなど，メタンの炭素が有効に使われない副反応と考えられる^{4, 5)}．しかし図 5 に示すように，Co/MFI は H-MFI よりかなり高いトルエン収率を示した．

トルエンの生成量は流通時間 5 h までで系内に存在する Co の 3 倍に達したので，これは触媒反応であると考えられる．Co の他には Ni と In がわずかに高い収率を示し，これら以外は H-MFI とあまり変わらないかむしろ低い収率を示した．

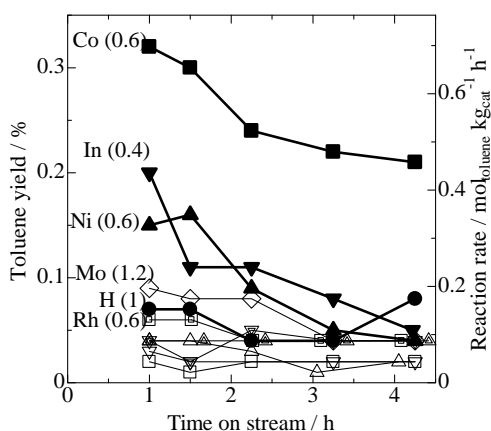


図5: 各種元素を担持したMFIゼオライト上でのトルエン収率[: Fe (0.6), : Cu (0.6), : Ag (1.2), Δ : Pd (0.6), ∇ : Pt (0.6), その他は図中に記した]. $W_{\text{cat}} / F_{\text{benzene}} = 4.6 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{benzene}}^{-1}$, メタンとベンゼン分圧はそれぞれ 1.2, 0.29 MPa. 図中の数字は担持した元素/Al モル比.

メタンからの炭素がトルエンに入っていることを確かめるため, $^{13}\text{CH}_4$ を用いた Co/MFI 上での流通反応を行った. このときには予備実験から $W_{\text{cat}} / F_{\text{benzene}} = 86 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{benzene}}^{-1}$, ベンゼンとメタンの分圧それぞれ 3.7, 98 kPa で行った.

273 K で捕集した生成物を ^{13}C NMR (JEOL, JNM-ECP500) で測定したところ, 多量に存在する捕集溶媒(ヘキサン), 未反応の原料(ベンゼン: 転化率が数%と小さい)の共鳴は観測された. これは天然存在比 1%程度の ^{13}C に由来する. 一方で 20.77 ppm にトルエンのメチル基に帰属される共鳴が観測された. 125, 128, 129, 138 ppm のトルエンのベンゼン環に由来する共鳴は観察されなかった. 通常メタンを原料としたときには 20.77 ppm のトルエンのメチル基の共鳴は観察されなかった. 以上から, Co/MFI 上ではメタンの炭素がトルエンのメチル基に入り, ベンゼンの炭素がトルエンのベンゼン環を構成していることが確認された.

一方 GC-MS (JEOL, JMS-T100GCV) ではトルエンとして分子量 93 の成分が多く観察された. これは $^{13}\text{C}^{12}\text{C}_6\text{H}_8$ に相当する. 質量スペクトルのフラグメンテーション, $^{13}\text{CH}_4$ 中の不純物, 通常メタン・ベンゼン中の天然存在比の ^{13}C なども全て考慮して定量的に解析すると, 生成トルエンの 75~80%がメタンに由来する炭素を1つ含んでおり, 残りが炭素全てがベンゼンに由来する分子であった. 前者は反応(1)で, 後者

はベンゼンの水素化分解によって生成したと言える.

以上から, Co/MFI 上ではベンゼンのメタンによるメチル化(1)が進行したと結論される. 反応速度は前述のようにトルエン不均化より明らかに遅いので, 今のところ一段で行うのではなく, (1)の反応でできた生成物を分離し, トルエンの不均化を組み合わせて合計で(3)または(4)とするプロセスが最適と思われる. それでも, PETのような大量に消費されている樹脂の炭素の1/8ないし2/8を, 従来高度な利用法がなかったメタンから得る本法は資源の有効利用に資すると期待される.

メタンに代えてエタンを用いるとエチルベンゼンとスチレンが生成した. 現在ポリスチレン原料としてスチレンは多量に生産されている. ベンゼンとエチレンからエチルベンゼンを得て, 脱水素によってスチレンとするのが主な経路である. 原油の枯渇, エチレンの消費量抑制, エタンを含む天然ガスやシェールガスの普及などの理由で, 一般的にエチレンをエタンに原料転換することが求められているが, 本反応はエタンを原料としてポリスチレンをつくる新プロセスの可能性を示している.

メタンに代えてプロパンを用いてもクメンとプロピルベンゼンが生成した. クメンはフェノール樹脂の原料として大量に製造されているが, 従来法はベンゼンとプロピレンの反応である. ここでもプロピレンの不足が問題となっており, さまざまな方法でのプロピレンの増産が試みられている. しかしプロピレンに代えてプロパンを原料にできればこの問題は解決する.

以上のように, メタンおよび小分子アルカンをアルキル化剤とする新しいプロセスを見出した.

<引用文献>

- 1) 片田直伸, 竹下和徳, 宮園友利江, 丹羽 幹, 荒木泰博, 特開 2013-163142.
- 2) A. A. Gabrienko, S. S. Arzumanov, I. B. Moroz, A. V. Toktarev, W. Wang, A. G. Stepanov, J. Phys. Chem., C, 117, 7690-7702 (2013).
- 3) J. S. Beck, D. H. Olson, S. B. McCullen, US Pat, 5367099A (1994).
- 4) E. M. Kennedy, F. Lonyi, T. H. Ballinger, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, Energy Fuels, 8, 846 (1994).
- 5) T. Sano, K. Okabe, H. Hagiwara, H. Takaya, H. Shoji, K. Matsuzaki, J. Mol. Catal., 40, 113, (1987).

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

Naonobu Katada, Satoko Sota, Nami Morishita, Kazu Okumura and Miki Niwa, Relationship between Activation Energy and Pre-exponential Factor Normalized by Number of Brønsted Acid Sites in Cracking of Short Chain Alkanes on Zeolites, Catal. Sci. Technol., 5, 1864 - 1869 (2015), 査読有, DOI: 10.1039/C4CY01483A.

Satoshi Suganuma, Yuta Murakami, Jota Ohyama, Tatsuya Torikai, Kazu Okumura and Naonobu Katada, Assignments of Bending Vibrations of Ammonia Adsorbed on Surfaces of Metal Oxides, Catal. Lett., 145, 1904 - 1912 (2015), 査読有, DOI: 10.1007/s10562-015-1592-6.

Satoshi Suganuma, Haiyan Zhang, Chengguang Yang, Feng-Shou Xiao and Naonobu Katada, Acidic Property of BEA Zeolite Synthesized by Seed-directed Method, J. Por. Mater., 23, 415 - 421 (2016), 査読有, DOI: 10.1007/s10934-015-0095-6.

[学会発表](計14件)

Akihito Okuda, Kiyotaka Ohta, Satoshi Suganuma and Naonobu Katada, Benzene methylation by methane over Co supported on ZSM-5 zeolite catalysts: Influence of Co and Al contents, 16ICC: International Congress on Catalysis, 2016年7月5-7日, China National Convention Center, (中華人民共和国・北京).

Akihito Okuda, Kiyotaka Ohta, Satoshi Suganuma and Naonobu Katada, Methylation of benzene by methane on ZSM-5 zeolite-supported cobalt catalyst, 18IZC: International Zeolite Conference, 2016年6月20-24日, Windsor Barra Hotel Convention Center (ブラジル・Rio de Janeiro).

Naonobu Katada, Principles in Acidic Properties of Zeolites, Invited Seminar, 2016年3月15日, Instituto de Tecnología Química (ITQ-UPV-CSIC) (スペイン・Valencia).

片田直伸, 究極の精密工学を実現するゼオライトのミクロ細孔: 触媒活性点の解析とゼオライトの触媒作用の原理の解明, 鳥取県戦略産業雇用創造プロジェクト/TiFREC 公開セミナー, 2015年12月22日, 鳥取大学(鳥取県・鳥取市).

Akihito Okuda, Satoshi Suganuma and Naonobu Katada, Enhancement of catalytic activity for disproportionation of

toluene by loading Ni on ZSM-5, Pacificchem 2015: The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, 2015年12月18日, Hawaii Convention Center (アメリカ合衆国・Honolulu).

Daisuke Mitsuyoshi, Satoshi Suganuma, Naonobu Katada and Yasuhiro Araki, Chemical vapor deposition of silica on pelletized HZSM-5 for shape-selective disproportionation of toluene into benzene and para-xylene, Pacificchem 2015: The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, 2015年12月18日, Hawaii Convention Center (アメリカ合衆国・Honolulu).

Naonobu Katada, Towards the design of aluminosilicate catalyst: measurements and understanding of origin of the acidic property of solid, 25th Annual Saudi-Japanese Joint Symposium on Catalysts in Petroleum Refining & Petrochemicals, 2015年12月8日, King Fahd University of Petroleum and Minerals (サウジアラビア・Dhahran).

光吉大輔, 片岡祐太, 黒岩晃司, 菅沼学史, 片田直伸, 荒木泰博, トルエン不均化反応において高いパラキシレン選択率をもたらすZSM-5上へのテトラメトキシシランの蒸着方法, 第31回ゼオライト研究発表会, 2015年11月26日, とりぎん文化会館(鳥取県・鳥取市).

片田直伸, 究極の精密工学を実現するゼオライトのミクロ細孔: 吸着, 細孔, ゼオライトの基礎と形状選択的触媒作用の最前線, 鳥取県戦略産業雇用創造プロジェクト/TiFREC 公開セミナー, 2015年10月2日, 鳥取大学(鳥取県・鳥取市).

片田直伸, 固体酸性質の解析, ゼオライト夏の学校, 2015年9月4日, マホロバマインズ三浦(神奈川県・三浦市).

片田直伸, 必要な分子だけを製造するシリカ被覆ゼオライト触媒, 物質機能科学部門講演会, 2015年8月28日, 北海道大学地球環境科学院(北海道・札幌市).

Naonobu Katada, Variation of Brønsted Acid Strength of Aluminosilicates: Measurements and Analysis of Its Origin, ZMPC2015: International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals, 2015年7月1日, Sapporo Convention Center (北海道・札幌市).

Koshiro Nakamura, Akihito Okuda, Satoshi Suganuma and Naonobu Katada, Enhancement of Catalytic Activity for Toluene Disproportionation by Loading Ni on ZSM-5 Zeolite, ZMPC2015: International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals, 2015年6月29日, Sapporo Convention Center (北海道・札幌市).

市).

光吉大輔, 片田直伸, 荒木泰博, トルエン不均化におけるシリカ修飾 ZSM-5 ゼオライト触媒の失活の制御, 第 44 回石油・石油化学討論会, 2014 年 10 月 16 日, 旭川グランドホテル(北海道・旭川市).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称: アルキル基含有芳香族炭化水素の製造方法及びアルキル化反応用触媒

発明者: 奥田章仁, 太田清貴, 菅沼学史, 片田直伸, 荒木泰博

権利者: 国立大学法人鳥取大学, JX 日鉱日石エネルギー株式会社

種類: 特許

番号: 特願 2016-023858

出願年月日: 2016 年 2 月 10 日

国内外の別: 国内

名称: 芳香族転換用触媒及び芳香族炭化水素の製造方法

発明者: 荒木泰博, 中村浩史郎, 奥田章仁, 菅沼学史, 片田直伸

権利者: JX 日鉱日石エネルギー株式会社, 国立大学法人鳥取大学

種類: 特許

番号: 特願 2015-126836

出願年月日: 2015 年 6 月 24 日

国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

片田 直伸 (KATADA, Naonobu)

鳥取大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 00243379

(2) 研究分担者

奥村 和 (OKUMURA, Kazu)

工学院大学・工学部・教授

研究者番号: 30294341

(3) 連携研究者

()

研究者番号: