

《解 説》

ゼオライトによる芳香族化合物の吸着分離

—日本の公開特許の傾向—

保土谷化学工業(株) 金 敷 利 隆

1. はじめに

ゼオライトの持つ吸着、触媒、イオン交換の三大機能は工業的に各々吸着剤、触媒、洗剤ビルダーとして利用されており、この内1954年に誕生した合成ゼオライトの当初の主用途である吸着剤用としては全ゼオライト使用量の10%弱程度と伸び悩んでいる。この吸着剤の工業的応用例を分離化合物別に分類すると酸素、窒素、水素、ヘリウム、炭酸ガス等の無機ガスの分離、乾燥プロセスにおける水の吸着、石油化学におけるパラフィン、オレフィンの分離等無機化合物または有機化合物の中の脂肪族化合物の例が圧倒的に多く、また優れた成書¹⁾もある。

一方芳香族化合物分離の例をさがしてみるとキシレン、エチルベンゼン等C₈芳香族炭化水素化合物(以下C₈芳香族と略記する)の分離に関し多数の工業化例が報告されている以外は意外と少ない。

しかし近年、ゼオライト化学が目覚ましく発展し新規ゼオライトも続々と開発されつつあり、これと対応する様に芳香族化合物の吸着分離例の報告数も増えつつある。本稿では、近年の芳香族化合物の吸着分離の動向を知るために日本の公開特許を調査したので、この傾向について述べたい。

2. 日本の公開特許の傾向

ゼオライトに関する公開特許件数については既に報文²⁾があるが、芳香族化合物の吸着分離に限定して特許情報検索の結果、調査漏れはあろうが1986年末までの公開特許の件数は117件であった。この117件を以下各項目別に解析する。

2.1 公開件数と特許出願人に関し

図1に示すように、年ごとの芳香族化合物の吸着分離公開特許件数は、増減はあるが徐々に増加傾向にある。しかしながらゼオライト合成、触媒用途、さらには無機化合物の分離と比較し、件数、増加率共にまだまだ少なく今後の伸びが期待される。

またこれら特許の出願人は全部民間企業で17社

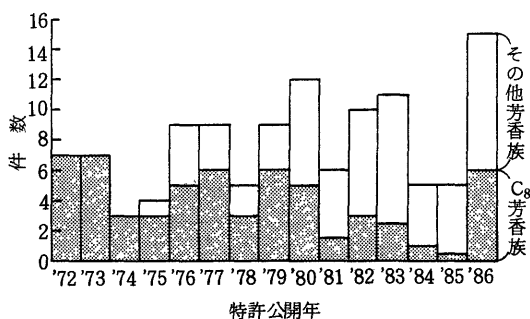


図1 芳香族化合物吸着分離の公開特許件数

表1 出願人別公開特許件数

特許出願人	件 数
東レ	38
UOP	19
旭化成工業	18
帝人油化	9
エクソン	8
三井石油化学工業	7
三菱化成工業	4
モービルオイル	3
ヘキスト	2
保土谷化学工業	2
その他(7社)	7
合 計	117

あり、出願人別特許件数を表1にまとめたが、東レの件数が最も多く38件と約1/3を占め、19件のUOPと18件の旭化成を含め上位3社で約2/3と他社を圧倒している。業種別には用途的に当然ながら総合化学大手、石油化学、繊維関連会社が多い。また出願人国別では、国内81件、国外36件となり、日本の公開特許の調査であることを割引いても日本企業の健闘が目立つ。比較的限定された企業が熱心に研究を行っていると言えるが、新規参入する企業も徐々に増えつつある。

2.2 分離目的化合物に関し

前記117件の特許を分離目的化合物別に分離する

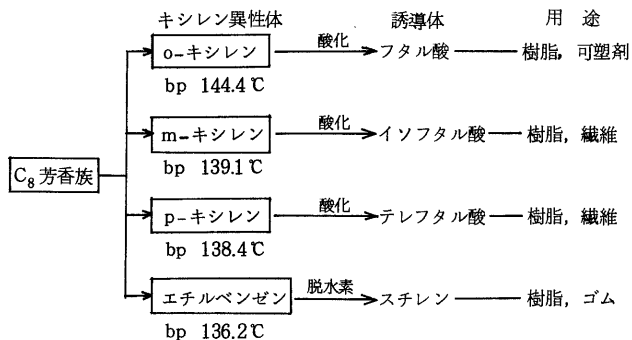


図2 C₈芳香族の用途例

と、1特許中に数種化合物の分離例記載の場合もあるが約1/2はC₈芳香族の分離に関するものである。これは石油化学において分解、不均化、異性化等により得られたC₈芳香族中に含まれるo-, m-, p-キシレンおよびエチルベンゼン4異性体が図2に示すように各々有用であり、しかも沸点が近似しているため蒸留分離が困難であり、吸着分離法が検討されたのであろう。C₈芳香族の分離法としては他に深冷晶析法、圧力晶析法、抽出分離法、化学反応利用分離法等多くの方法が提案³⁾されているが、工業化実施例では近年吸着分離法が多数採用されている。

前記4異性体の中では特にp-キシレンがポリエステル繊維の中間原料であるテレフタル酸またはそ

のジメチルエステルの基礎原料として膨大な需要があり、特許数の多い前記3社はC₈芳香族の分離に関する特許も多く、各々Parex法⁴⁾(UOP), Aromax法⁵⁾(東レ), 旭process⁶⁾(旭化成)と呼ばれるp-キシレン分離法を開発-工業化している。したがって芳香族化合物の吸着分離技術はp-キシレンを効率的に得るために開発されたと言っても過言ではないであろう。

次に、年代別にC₈芳香族/その他芳香族化合物の分離特許数を比較すると、図1の棒グラフの黒色部/白色部となり、初期のC₈芳香族に関する特許が多く、年代と共に徐々に減少し、その他芳香族化合物の分離に関する特許が増加している。このことは初期には前記p-キシレンを得るための研究が行われたことを示し、後期特許数が少なくなった理由は、Parex, Aromax法の工業化時期が各1971年, 1973年であることから、ほぼp-キシレン分離に関する技術が確立されたためと思われる。

2.3 C₈芳香族以外の芳香族化合物に関し

それではポストp-キシレンとして各社は何をターゲットとして研究を行っているのでしょうか。C₈芳香族以外の特許数はそれほど多くはないので、全吸着分離例を分離目的化合物別に表2に示した。な

表2 C₈芳香族以外の芳香族化合物吸着分離例

	分離目的化合物	使用ゼオライト	出願人	特開昭No.
炭 化 水 素 化 合 物	ベンゼン	Y	旭化成	55- 64529
	"	X	東レ	55- 98122
	"	Y	"	55- 98123
	"	"	旭化成	55-124725
	トルエン	ZSM-5	モービル	56- 95125
	1,3,5-トリメチルベンゼン	X	帝人油化	50- 32131
	" "	"	"	51- 48620
	1,2,4-	L	三井石化	55- 7216
	" "	ALPO ₄ -5	エクソン	60- 41621
	" "	ベータ	"	61-109739
	o-エチルトルエン	ALPO ₄ -5	"	60- 41621
	p-	ベータ	"	61-109739
	p-/m-ジエチルベンゼン	X	旭化成	51-125002
	p-	X, Y	東レ	53-141221
	" "	Y	"	54- 84534
	m-/p-	L	三井石化	54-122229
	m-	Y	東レ	60- 25941
	o-	X, Y	UOP	60-209535
	p-シメン	Y	東レ	54- 84534
	m-/p-シメン	L	三井石化	54-122229
2,3,4-/2,3,5-トリメチルクメン	X	UOP	51-143624	
m-/p-ジ-i-プロピルベンゼン	L	三井石化	54-122229	
2-/1-メチルナフタレン	Y	旭化成	59- 88432	

	分離目的化合物	使用ゼオライト	出願人	特開昭No.
置換フェノール化合物	p-/m-クレゾール	Y	三菱化成	51- 26830
	" "	X	UOP	51-108025
	o- "	L	旭化成	52- 89624
	" "	X	"	52- 93724
	p- "	Y	"	52- 93725
	m-/p- "	L	三井石化	55-151522
	o-/m-/p- "	Y	東レ	56- 45429
	" "	"	"	56- 45430
	" "	"	"	56- 45432
	p- "	ZSM-5	モービル	56- 95125
	m-/p- "	L	三井石化	56-122323
	p-/m- "	Y	東レ	57- 28017
	m-/p- "	L, ZSM-5	三井石化	57- 59824
	2,6-キシレノール	L	旭化成	52- 89624
	" "	X	"	52- 93724
	" "	Y	"	52- 93725
	" "	ZSM-5	東レ	58-131928
	3,5- "	X, Y	"	59-122433
	ジ-t-ブチル-p-クレゾール	Y	旭化成	52- 89624
	α-ナフトール	X	"	52- 89624
ハロゲン炭化水素化合物	クロロベンゼン	ZSM-5	モービル	56- 95125
	m-/p-ジクロロベンゼン	Y	日本化薬	53-105434
	m- "	"	東レ	58-131924
	" "	X, Y	"	58-150524
	p-/m- "	"	"	58-180207
	m- "	X	"	61-268636
	1,2,3-/1,3,5-トリクロロベンゼン	X, Y	"	58-219131
	p-クロロトルエン	Y	"	57- 31627
	" "	"	"	57- 35528
	o-/m-/p- "	"	"	57- 91933
	p-/m- "	"	"	57-200320
	" "	ZSM-5, X, Y	ヘキスト	58- 38224
	m- "	Y	東レ	58-131923
	p-/m- "	X, Y	"	58-180207
	m- "	Y	"	59-176223
	2,6-ジクロロトルエン	X	"	59-199642
	3,5- "	X, Y	"	60- 13727
	2,6- "	ZSM-5	アトケム	61-112034
	" "	"	保土谷化学	61-236735
	" "	"	"	61-254535
2-/4-クロロ-m-キシレン	X, Y	東レ	61-180732	
p-プロモトルエン	Y	"	57- 31627	
" "	"	"	57- 35528	
窒素含有化合物	m-/p-クロロベンゾトリフルオライド	X, Y	東レ	58-131922
	p-トルイジン	モルデナイト	三井石化	54-151924
	o-/m-/p-トルイジン	X, Y	ヘキスト	58-189144
	p- "	"	UOP	60- 92247
	p-N-エチルトルイジン	モルデナイト	三井石化	54-151924
	p-ニトトルエン	X, Y	UOP	57-165346
	o- "	X	"	61-118350
	o-クロロニトロベンゼン	X, Y	"	55-122742
	2,4-/2,5-/2,6-ジクロロニトロベンゼン	"	東レ	61-183248
	o-/m-/p-ニトロベンズアルデヒド	Y	"	61-130259

お分離目的化合物、使用ゼオライトは実施例より代表例を選択して記載した。

上記表 2 には同一特許中に数種の化合物分離例が記載されている場合もあり、特許数 60 件、分離例 76 件を示したが、化合物種類別では芳香族炭化水素化合物が 9 種 23 件、置換フェノール化合物が 4 種 20 件、ハロゲン化炭化水素化合物は 8 種 24 件、窒素含有化合物が 6 種 9 件となった。以下化合物種類別に特徴点を述べる。

炭化水素化合物の中ではキシレン分離技術の延長と言えるトリメチルベンゼン、エチルトルエン、ジエチルベンゼン、シメン等ジまたはトリアルキル置換ベンゼンの各異性体間の分離例が多い。出願人も表 1 の上位 6 社がキシレンと同様多数出願している。この分類中で特徴的であるのはシクロヘキサン、シクロヘキセン等 C₆ 環状化合物とベンゼンの分離例、メチルナフタリン異性体間の分離例であろう。

置換フェノール化合物に関してはクレゾールの分離例が 13 件と表 2 中で最も多いが、これはキシレンと同様クレゾールの沸点が o-/m-/p-体=191/202/202℃と近接しているため蒸留分離が困難なためと思われる。出願人では東レ、旭化成、三井石油化学 3 社が多い。その他ではクレゾールの延長と言えるキシレノール(特に 2,6-体)、さらにはナフタリン核にまで発展させたナフトールの分離例がある。

ハロゲン化炭化水素化合物に関してはベンゼンおよびトルエンの塩化物が多いが、特にジクロロベンゼン、クロロトルエン、ジクロロトルエン(特に 2,6-体)の分離例が目立つ。塩化物以外では臭化物としてブロモトルエン、フッ化物としてクロロベンゾトリフルオライドの分離例がある。出願人別では東レが 24 件中 18 件とほぼ独占しており、日本化薬、アトケム、保土谷化学工業等塩化物メーカーのこの分野のみの参入も特徴的である。

アミノ基またはニトロ基置換ベンゼン類を窒素含有化合物に分類した。この系統ではトルイジン、ニトロトルエン類が多いが、クロル化ニトロベンゼン、ニトロベンズアルデヒドも面白い。出願人に関しては UOP、三井石油化学、東レの 3 社が多い。

以上は置換基の種類別に分類した場合であるが、置換基の数で考察してみる。表 2 の 76 件は置換ナフタリン 2 件を除くと全て置換ベンゼンであり、置換基数別に分類したものを表 3 に示す。

表 3 にキシレン分離例約 60 件を加えると、芳香族化合物の吸着分離例は置換ベンゼンの分離が中

心であり、トリ、テトラ置換体の分離例はまだ少ないと言える。しかしながら、表 3 に一例として考えられるクロル化トルエン置換体数を示したが、置換基数が 3~4 の場合には異性体数も当然増加するので、今後は吸着分離のターゲットとしてトリ、テトラ置換体は興味ある分野であろう。

以上の分離目的化合物に関しまとめてみると、キシレンの分離技術と共に発展してきた芳香族化合物の吸着分離は、分離目的化合物としてキシレンのメチル基をエチル基、ヒドロキシ基、クロル基、ニトロ基、アミノ基等に変えたものにまで拡大され、さらにはその置換基数もキシレンの 2 個から 3~4 置換体へと、より複雑な化合物まで分離可能となりつつあると言える。

2.4 使用ゼオライトに関し

表 2 をながめると、吸着分離に使用されているゼオライトは下表 4 に示す様に、X または Y のフォーサイト型が大部分であり、一般的な A 型ゼオライトの使用例はない。

ゼオライトが吸着分離に使用されるのは、言うまでもなくその分子ふるい効果の利用が主要因である。すなわちゼオライトが結晶構造により規定される特定の口径の細孔を持つため、分離目的化合物の分子

表 3 置換基数と分離例数

置換基数	分離例数	クロル化トルエン置換体数
0	4	-
1	2	1
2	48	3
3	18	6
4	2	6
5	0	3
6	0	1

表 4 使用ゼオライトの種類

ゼオライトの種類	細孔径(Å)	分離件数
X, Y	7.4	54
L	8.0	9
ZSM-5	5.5	9
モルデナイト	7.0	2
ベータ	?	2
ALPO ₄ -5	8.0	2
A	4.0	0

径に見合ったゼオライトが使用される。したがって無機ガスまたは脂肪族化合物の様な分子径の小さな物質の吸着分離に多量に使用されているA型ゼオライトは、分子が6Å以上の芳香族化合物の分離には利用出来ず、より細孔径の大きなX、Y型等のゼオライトの登場となる。分離目的化合物をより効率よく得るためには、適切な細孔径を持つゼオライトの選択が必要である。このため種々のゼオライトの利用が検討されているが、一つの方法はイオン交換によりX、Y型ゼオライト等汎用ゼオライトの細孔を制御することである。細孔径4ÅのNaAをK⁺イオンで交換したKAが3Åに、またCa²⁺でイオン交換したCaAが5Åに劇的に変化することは良く知られている⁷⁾。細孔径の大きなX、Y型ではこれほどの口径変化はないが、イオン交換法は東レを始めとする各社で熱心に研究が行なわれており、各分離目的化合物ごとに種々のカチオンの組合せが提案されている。

もう一つの方法は、当然ながら各種のゼオライトから適切な細孔径を持つゼオライトを選択することである。従来は工業的に大量に入手可能なゼオライトは限定されており、純度的に問題がある天然ゼオライトを除くと、A、X、Y、L、モルデナイト型合成ゼオライト程度であった。しかしながら近年ゼオライト合成技術の進歩は目覚ましいものがあり、比較的容易に新しいゼオライトの入手が可能となってきた。この意味でZSM-5、ペータ、ALPO₄-5等非汎用型ゼオライトの吸着分離への利用は今後ますます多くなると思われる。なおこれら非汎用型ゼオライト使用の特許の出願人は、表1の上位3社以外が多いのも特徴である。

吸着分離研究者の夢は、種々の細孔径を持つゼオライトが容易に入手出来、イオン交換法さらにはCVD(Chemical Vapor Deposition)法⁸⁾等により細孔径を精密に制御して、どんな化合物でも単離可能となることであろう。

2.5 脱着方法に関し

吸着分離において重要な要因は、前記した分離目的化合物、使用ゼオライト(ゼオライト種、カチオン種)と共にその脱着方法である。脱着方法としては、(1)温度差脱着、(2)圧力差脱着、(3)不活性ガス脱着、(4)水蒸気脱着、(5)脱着剤による置換脱着方法等、またはこれらの組合せによる方法が提案されている。しかしながら、無機ガスの分離で広く採用されている方法(2)のPSA(Pressure

Swing Adsorption)法⁷⁾等は芳香族化合物の分離においては、その高沸点のためか利用されていない。芳香族化合物の脱着方法として一般に採用されているのは、方法(5)の脱着剤による置換脱着方法である。

脱着剤の選択は非常に重要であり、たとえば脱着剤のゼオライトへの吸着選択性が吸着化合物よりも大きい方が置換脱着に有効であるが、大き過ぎると次に供給される分離目的異性体混合液中の吸着化合物の脱着剤との置換吸着が不可能となってしまう。また、吸着選択性が小さ過ぎても必要脱着剤量が膨大となり経済的ではなくなる。したがって、一般には脱着剤と吸着化合物のゼオライトへの吸着選択性は同程度のものが好ましい。またこの選択率は、脱着剤の種類によっては、脱着剤の存在しない系における選択率よりも低下することがあるので、各異性体間の選択率を低下させない脱着剤を探す必要がある。このため特許においても各種脱着剤種が提案されているが、詳細は本稿では割愛する。

その他の脱着方法としては、保土谷化学工業⁹⁾等により(4)の水蒸気脱着法が提案されている。通常のゼオライトは極めて親水性であるため、水蒸気が強力な脱着剤であることは知られている。ただし、芳香族化合物の吸着分離温度は一般に200℃前後と高温であるので、この温度条件ではゼオライトは水蒸気による破壊を受けやすい。このため従来は、炭素分沈着等による失活ゼオライトの再生等非定常用の脱着方法として採用されてきた。しかしながら近年ZSM-5の様なハイシリカゼオライトが開発され、その疎水性の故に高温における耐水性も向上してきたため、ハイシリカゼオライトとの組合せにおいては、水蒸気脱着法は極めて有効な方法と言える。

3. おわりに

日本の公開特許という限定された手段によって、ゼオライトによる芳香族化合物の吸着分離という限定された分野の傾向を考察してきた。残念ながら現状は研究者、分離可能化合物、使用ゼオライト共にまだまだ数が少ないと言えるが、近い将来ゼオライト合成技術、細孔径精密制御技術等の発展に伴い、吸着分離効率も飛躍的に向上し、どんな芳香族化合物も吸着分離により容易に単離可能となることが期待できる。

引用文献

- 1) 例えば, 原 伸宣他, “ゼオライト基礎と応用”講談社サイエンティフィック(1975)
- 2) 小山田晃雄, ファインケミカル, **13(11/1)**, 16 (1984)
- 3) 和田瑞穂, 石油学会誌, **17(5)**, 364(1974)
- 4) 柏原 剛他, 石油学会誌, **13(4)**, 296(1970)
- 5) 佐藤真佐樹他, 化学工学, **37(11)**, 1075(1973)
- 6) 竹内 弘他, 分離技術, **13(1)**, 8(1983)
- 7) 八嶋建明他, “ゼオライトの最新応用技術”シーエムシー(1986)
- 8) 丹羽 幹他, ゼオライト, **2(4)**, 17(1985)
- 9) 特開昭 61-254535 (保土谷化学工業)