1,2,4-トリメチルベンゼンの不均化によるジュレンの製造*

小口勝也**, 中村悦郎**, 中山哲男**

Production of Durene by Disproportionation of 1,2,4-Trimethylbenzene over Zeolite Catalyst*

by Katsuya Koguchi**, Etsuro Nakamura** and Tetsuo Nakayama**

Summary: Disproportionation of 1, 2, 4-trimethylbenzene (TrMB) over the various cation exchanged zeolite Y catalysts for the purpose of producing durene was studied in the presence of hydrogen. Zeolite Y catalysts exchanged by rare-earth (RE) and Ni ion showed the highest activity among the cation exchanged zeolite Y catalysts used in the reaction. The activity of those catalysts decreased with the time on stream, but those catalysts could be regenerated in air at 550°C in one hour. In the case of RE-H-Y catalyst, an optimum reaction condition was; W/F 50 (g.hr/mol), reaction temperature 350°C, molar ratio of $H_2/(1,2,4-TrMB)$ 1-12. Under this condition, the yield of durene was about 9 mol%.

1 緒 言

無水ピロメリット酸の原料であるジュレンの製造方法としては、接触改質油の重質留分からの分離、1,2,4-トリメチルベンゼン（以後 1,2,4-TrMB とする）の不均化、1,2,4-TrMB のメタノールあるいはハロゲン化メチルによるメチル化、さらには 1,2,4-TrMB とフォルムアルデヒドとの縮合物の水素化分解などが考えられる。

これらの方法のうち、接触改質油の重質留分から分離する方法は、現在の自動車ガソリンあるいは BTX 製造用改質油にはジュレンの含有量は少なく¹⁾、生産規模の拡大が必要であること、また例えば接触改質油の原料として重質ナフサ留分を用いればジュレンの含有量も多くなるが²⁾、併産される C_{10} , C_{10} 芳香族各異性体の有効な利用法が開発されなければならないことなどから、現在では有望な方法とはいえない。

これに対し、1,2,4-TrMB は接触改質油中に多量に含まれ、しかも精密蒸留により比較的簡単に高純度のものが得られることから 1,2,4-TrMB を原料とする方法が有望である。そこでまず 1,2,4-TrMB の不均化によりジュレンを製造する方法の可能性について検討した。

芳香族炭化水素のなかでトルエンの不均化はすでに工業化されており、その研究も多いが、1,2,4-TrMB の不均化についての研究は少なく、不明な点が多い。そこで主としてゼオライト触媒を用い、その不均化活性の比較、さらには最適反応条件におけるジュレンの収率などについて明らかにした。

2 実 験

2.1 触 媒

触媒は触媒化成工業（株）製の Na-Y 型ゼオライト（このうち 1 種類は $SiO_2/Al_2O_3=3.2$ で、これを $Y_{3.2}$ と表し、その

他は $SiO_2/Al_2O_3=4.8$ で、単に Y で表す）、Na-モルデナイトをそれぞれアンモニウムイオンで交換し、さらに各種カチオンで交換し、これに成型剤としてシリカ-アルミナ FCC 触媒（アルミナ 13%）を 20% 添加し、押出し成型後 110°C で乾燥した。使用に際してはさらに空气中 550°C で 1 時間処理し、 $NH_4^+ \rightarrow H^+$ にしたのち用いた（以後、それぞれのカチオン交換 Y 型ゼオライト触媒を M-H-Y と略記する）。

それぞれの触媒のイオン交換率は H-Y, H-モルデナイトが 98% 以上、希土類で交換した触媒は Nd-H-Y を除き金属イオンが 74~80%, H^+ が 20~25% で全交換率は 98% 以上、その他の触媒は金属イオンが 50~60%, H^+ が 30~40% で、全交換率は 90% 前後である。

また白金担持触媒は白金が 0.3% 担持されるような濃度の塩化白金酸溶液に触媒を浸せきし、直ちに蒸発乾固後、空气中 120°C で 20 時間、さらに 400°C で 3 時間処理した。

これらの触媒の形状は直径 2 mm のペレットである。

2.2 実験方法

常圧反応装置は原料および希釈ガスの定量注入器、予熱部および測温部のある内径 25 mm のガラス製反応管、生成物が完全に捕集できるような冷却管を備えた受器からなり、反応温度は温度調節器を備えている電気炉により保った。また加圧反応装置は反応管が内径 30 mm のステンレス製で、原料および水素の注入器、受器などは常圧反応装置とほぼ同様の機構を備えている。

反応に際しては所定量の触媒を反応管に充てんし、希釈ガスを 400°C で 30 分間流通した後、所定の反応温度にもどして、反応を開始した。

生成油は一定時間ごとに採取し、MBM 45 m 毛管カラム-ガスクロマトグラフで分析した。生成油の回収率は希釈ガスとして水素および水蒸気を用いた場合は 97 wt% 以上あったので、転化率は $100 - (\text{生成油中の } 1,2,4-TrMB \text{ の濃度})$ 、各成分の収率は分析値をそのまま用いた。

原料は純度 99.0% の 1,2,4-TrMB をナトリウムで脱水し

* 昭和 49 年 2 月 14 日受理

** 工業技術院公害資源研究所 (332 埼玉県川口市川口 3-1-1)
National Research Institute for Pollution and Resources (3-1-1, Kawaguchi, Kawaguchi-shi, Saitama 332)

て用いた。

3 結果および考察

3.1 各種ゼオライト触媒の活性

高活性でしかも経時変化の小さい触媒を見いだすため、各種ゼオライト触媒および白金担持触媒を用いて反応を行った。通油開始 1, 3, 5 時間後の転化率およびテトラメチルベンゼン (以後 TeMB とする) の収率を Table 1 に示す。

Table 1 から、本反応条件においては、Ni・H・Y は他の触媒に比べ経時変化が非常に小さいこと、H・Y および希土類で交換した触媒とくに RE・H・Y も経時変化が小さいこと、RE・H・Y と RE・H・Y_{1.5} では RE・H・Y の方がすぐれていること、白金の担持効果はいずれの触媒においても認められること、H・モルデナイトの経時変化が非常に大きいこと、シリカ-アルミナ触媒は本反応条件では不均化がほとんど起こらないことなどが明らかになった。

Ni・H・Y の経時変化の小さいのは下記のような理由によるのであろう。すなわち、ニッケルでイオン交換したゼオライトは水素¹¹⁾あるいは炭化水素¹²⁾で容易に還元されニッケル金属が析出し、H・Y にニッケル金属を分散させた型になるといわれている。したがって本反応に用いた Ni・H・Y もニッケルイオンが水素処理により容易に還元されることが考えられる。そして生成したニッケル金属の水素化能により、原料および生成物の縮合などによる炭素質の生成を抑制しているのであろう。また

Table 1 Disproportionation of 1, 2, 4-TrMB over Zeolite Catalysts
Condition: W/F 20, Temp. 350°C, H₂/1, 2, 4-TrMB 6 (mol/mol), Press. 1 atm

Catalyst	Conversion of 1, 2, 4-TrMB (mol%)			Yield of TeMB (mol%)		
	1	3	5	1	3	5
H・Y(80)+S・A(20)	62.0	55.5	50.7	21.9	19.5	17.5
Ag・H・Y(80)+S・A(20)	60.1	51.2	40.6	19.3	16.8	12.7
Ca・H・Y(80)+S・A(20)	52.8	44.0	38.0	19.7	16.8	14.9
Mg・H・Y(80)+S・A(20)	56.8	47.8	43.0	21.0	17.7	16.4
Zn・H・Y(80)+S・A(20)	54.1	45.9	41.6	19.7	17.1	15.6
Co・H・Y(80)+S・A(20)	44.4	43.1	42.0	16.4	16.3	15.9
Ni・H・Y(80)+S・A(20)	62.0	60.2	59.3	21.9	20.9	20.4
Mn・H・Y(80)+S・A(20)	59.4	50.6	46.2	21.7	19.0	17.4
La・H・Y(80)+S・A(20)	58.7	48.6	43.3	21.7	18.5	16.6
Ce・H・Y(80)+S・A(20)	60.0	51.5	46.1	21.8	19.1	17.2
Nd・H・Y(80)+S・A(20)	59.8	51.1	46.3	22.4	19.6	18.0
RE・H・Y(80)+S・A(20)	61.6	54.0	49.8	21.2	19.5	18.4
RE・H・Y _{1.5} (80)+S・A(20)	57.9	46.9	40.8	21.0	17.3	14.9
H・Mordenite(80)+S・A(20)	50.4	37.2	29.4	13.9	7.1	4.2
SiO ₂ (87)・Al ₂ O ₃ (13)	11.8	10.1	8.6	1.5	1.4	1.2
Pt(0.3)-H・Y(80)+S・A(20)	63.3	58.1	54.6	22.4	20.1	18.6
Pt(0.3)-Ca・H・Y(80)+S・A(20)	59.6	51.7	47.8	21.8	18.9	17.6
Pt(0.3)-Mg・H・Y(80)+S・A(20)	61.9	54.8	51.1	22.5	20.1	18.7
Pt(0.3)-Mn・H・Y(80)+S・A(20)	61.5	54.4	50.2	22.5	20.2	18.7
Pt(0.3)-RE・H・Y(80)+S・A(20)	61.0	55.1	51.7	22.3	20.1	18.8

S・A: SiO₂・Al₂O₃

Table 2 Effect of Diluents
Condition: W/F 25, Temp. 400°C, Diluent/1, 2, 4-TrMB 7 (mol/mol), Press. 1 atm

Diluent	Time on Stream (hr) Catalyst	Conversion of 1, 2, 4-TrMB (mol%)			Yield of TeMB (mol%)		
		1	3	5	1	3	5
H ₂	H・Y(80)+S・A(20)	66.5	60.6	52.9	22.2	19.9	16.9
	RE・H・Y(80)+S・A(20)	66.8	62.4	58.6	23.2	21.8	20.1
	H・Mordenite(80)+S・A(20)	53.3	45.4	41.3	14.4	9.1	6.7
	SiO ₂ ・Al ₂ O ₃	16.4	15.1	13.8	1.8	1.8	1.7
H ₂ O	H・Y(80)+S・A(20)	66.7	51.5	31.6	21.5	16.2	9.1
	RE・H・Y(80)+S・A(20)	66.8	60.9	51.7	21.5	19.8	16.4
	H・Mordenite(80)+S・A(20)	54.9	47.4	41.6	14.8	10.3	6.6
N ₂	RE・H・Y(80)+S・A(20)	67.1	50.4	35.5	17.3	11.6	6.5

生成したニッケル金属は、反応生成物の組成に変化のないことから、本反応条件では直接反応に関与していないものと考えられる。白金を担持させた触媒の場合も白金が水素により還元され、白金金属が炭素質の生成を抑制していると考えれば、経時変化の小さいことが理解できる。H・モルデナイトの活性の急激な低下は、モルデナイトはY型に比べ有効細孔径が小さく、さらに特有の細孔構造のため炭素質の生成により早期に有効細孔が閉そくされるためと考えられる。

以上から、本反応においては希土類交換Y型触媒とくに RE・H・Y あるいは Ni・H・Y および Pt・M・H・Y のような水素化能を有する金属がイオン交換あるいは担持されているような触媒が経時変化が小さく比較的良好であることを知った。

3.2 希釈ガスの影響

希釈ガスとして水素、水蒸気および窒素を用いてその影響を検討した。その結果を Table 2 に示す。なお水素および水蒸気を用いた場合、液体回収率はいずれも 98 wt% 以上あったが、窒素の場合はこれに比べて低く 82.7 wt% で反応終了後の触媒炭素質の生成が非常に多いことが認められた。

Table 2 から明らかなように H・Y および RE・H・Y ではいずれも水素のほうが水蒸気に比べ経時変化が小さいが、窒素を用いた場合は非常に大きく、水素は炭素質生成抑制効果が最も大きいといえよう。H・モルデナイトは水素、水蒸気いずれの場合も経時変化は大きい、希釈ガスによる差は認められない。これは前述のような細孔構造のため反応初期に細孔が閉そくされ、希釈ガスの影響があらわれなかったためであろう。

3.3 RE・H・Y 触媒による反応条件の検討

本触媒による反応では不均化反応のほか異性化、脱アルキル、trans-アルキルなどの反応が併発するが、ここでは 1, 2, 4-TrMB の転化率、不均化により生成する TeMB およびそのうちのジェレンの収率、異性化により生成する 1, 3, 5-TrMB の収率について注目し検討した。

3.3.1 反応温度の影響

反応温度 300°C, 350°C, 400°C について検討した。その結果

Catalyst: RE·H·Y(80)+S·A(20)
Condition: W/F 20, $H_2/1, 2, 4\text{-TrMB}$ 9 (mol/mol),
Press. 1 atm

Fig. 1 Effect of Temperature on Conversion and Yield

を Fig. 1 に示す。なお経時変化があるため、図中実線は通油開始1時間後の、点線は5時間後の値を示す(以後同様)。

反応温度の上昇にともない転化率および異性化は促進されるが、不均化による TeMB およびジュレンの収率は 350°C 付近で最高値を示す。反応温度の上昇による転化率の上昇は異性化および脱アルキルなどの併発反応が促進されるためである。

したがって反応温度の上昇による転化率の上昇、すなわち併発反応の進行、生成した TeMB の脱アルキルの防止などを考慮すれば 350°C 前後の温度が好ましいといえよう。

3.3.2 水素と原料とのモル比の影響

水素と 1, 2, 4-TrMB とのモル比 1~12 の範囲について検討した。その結果を Fig. 2 に示す。

モル比の増加にともない転化率が若干減少しているが、不均化、異性化にはほとんど影響しない。また1時間、5時間の値がいずれも平行していることから触媒の経時変化に対してもとくに影響はないといえよう。

3.3.3 反応圧力の影響

反応圧力 1 atm, 10 atm, 30 atm について検討した。その結果を Fig. 3 に、通油時間に対して示す。

反応圧力の影響は通油初期においては小さいが、反応時間の経過とともに低圧ほど経時変化が大きくなる。これは反応圧力による反応の促進効果というよりも炭素質生成の抑制効果が高圧ほどあるためといえよう。しかしジュレンの収率については加圧の有利性はそれほど大きいとはいえない。

3.3.4 接触時間の影響

接触時間のパラメーターとして W/F (g·hr/mol) を用い、W/F を 70 まで変化させ、その影響を検討した。その結果を Fig. 4 に示す。

Catalyst: RE·H·Y(80)+S·A(20)
Condition: W/F 20, Temp. 350°C, Press. 1 atm

Fig. 2 Effect of Molar Ratio of H_2 to 1, 2, 4-TrMB on Conversion and Yield

Catalyst: RE·H·Y(80)+S·A(20)
Condition: W/F 20, Temp. 350°C, $H_2/1, 2, 4\text{-TrMB}$ 9 (mol/mol)

Fig. 3 Effect of Total Pressure on Conversion and Yield

W/F 50 以上では転化率、収率ともほぼ一定値になり、これ以上では経時変化が見かけ上小さくなるだけで、TeMB およびジュレンの収率の増加を認められない。これらの値を Hastings ら⁹⁾ の求めた TrMB の不均化反応の 600°K における熱力学的平衡濃度 (Table 3) と比較すると、平衡濃度は TeMB 28.3 mol%, ジュレン 9.7 mol% であるのに対し、それぞれ 23.4 mol%, 9.2 mol% となり、TeMB は熱力学的平衡濃度に達していないにもかかわらず、ジュレンの濃度はほぼそれに近い値

Catalyst: RE·H·Y(80)+S·A(20)
Condition: Temp. 350°C, $H_2/1, 2, 4\text{-TrMB}$
6 (mol/mol), Press. 1 atm

Fig. 4 Effect of Contact Time on Conversion and Yield

Catalyst: Ni·H·Y(80)+S·A(20)
Condition: W/F 50, $H_2/1, 2, 4\text{-TrMB}$ 6 (mol/mol),
Press. 1 atm

Fig. 5 Effect of Temperature on Conversion and Yield

である。

3.4 Ni·H·Y 触媒による反応温度の影響

前述のように Ni·H·Y は水素あるいは炭化水素によって容易に還元され、触媒上にニッケル金属を分散させた型になる。したがって反応温度が高くなると析出した金属の凝集がおこりやすくなり触媒活性に影響することが考えられる。

そこで Ni·H·Y について反応温度の影響を検討した。その結果を Fig. 5 に示す。なお本触媒の場合、水素処理は反応温度で 30 分間行った。

反応温度 300°C においては反応経過とともに転化率は急激に上昇し活性が上昇することがわかる。330°C では反応初期に若干上昇しその後は徐々に低下する。350°C では反応初期から徐々に低下するが、400°C では急激に低下している。

反応温度 300°C では水素処理を 300°C で行っているためニッケルイオンの還元が完全ではない。しかし反応開始とともに水素および炭化水素によりニッケルイオンの還元がさらに進み、触媒上ではニッケル金属の析出とプロトンの生成がおこっている。したがってこの生成したプロトンがゼオライトのカチオンとして働くため、還元

活性が上昇するのであろう。330°C では水素処理でニッケルイオンの還元がほとんど行われ、反応開始とともに残りのニッケルイオンの還元も短時間で完了し、プロトンの生成も飽和に達する。析出したニッケル金属は水素化触媒として作用し原料あるいは生成物の縮合などによる炭素質の生成を抑制し経時変化が非常に小さいのであろう。350°C になるとこの温度では反応前の水素処理でニッケルイオンの還元は完了しているため反応

○ RE·H·Y(80)+S·A(20), 350°C
● Ni·H·Y(80)+S·A(20), 330°C
Condition: W/F 50, $H_2/1, 2, 4\text{-TrMB}$ 6 (mol/mol), Press. 1 atm

Fig. 6 Change of Activity of the Catalysts in Run and Regeneration

中にプロトンの生成はなく、活性の上昇は起こらない。400°C においては水素処理により還元はさらに短時間に完了する。そして、400°C 以上になると還元されたニッケル金属の結晶は急激に生長する⁷⁾ ことから、本触媒においても析出したニッケル金属の凝集がおこることが考えられ、水素化能の減少、高温による炭素質生成反応の促進などにより活性が急激に減少するものと考えられる。

3.5 RE·H·Y および Ni·H·Y 触媒の通油-再生の繰返しによる活性変化

短時間の通油では活性の比較的良好な RE·H·Y および経時変化の小さい Ni·H·Y を用いて、通油-再生による活性変化について検討した。反応条件は W/F 50, 水素とのモル比 6, 反応温度は RE·H·Y が 350°C, Ni·H·Y が 330°C である。反応前の水素処理はそれぞれ反応温度で 30 分間行い、触媒の再生は 550°C で空气中で 1 時間行った。その結果を Fig. 6 に示す。

全般的にみると、両触媒とも前述のように転化率は短時間で大きく低下している。これは 1, 2, 4-TrMB の異性化、不均化および脱アルキルの活性低下によるが、ジュレンの収率は 9 mol% 前後であり変化しない。したがってジュレンの生成についての経時変化はそれほど大きくはないといえよう。

さらに RE·H·Y についてみると、1 回の通油で転化率は大きく低下するが、再生により活性は完全に回復し、毎回同様の傾向を示し、通油-再生の繰返しによる活性の低下はみられず、ゼオライト構造の破壊は起こっていないといえよう。

Ni·H·Y は 1 回目の通油では活性の上昇さらには若干の低下が認められるが、再生回数が増加とともに転化率の経時変化も大きくなり、最終的には RE·H·Y とほぼ同様の傾向を示すようになる。これは前述のように高温による再生によりニッケル金属が凝集し水素化能が低下し、炭素質が生成するためと考えられる。したがって Ni·H·Y の再生は析出したニッケル金属の凝集が起こらないようにできるだけ低温でしかも炭素質の燃焼による触媒層の局部的温度上昇が起こらないような条件で行う必要があろう。

また Tsutsumi ら⁸⁾ はニッケルイオンが完全に還元された Ni·Na·Y にパルスで酸素を添加すると活性が低下し、もはや活性が回復しないことから、酸素はニッケル金属が存在すると、ゼオライト骨格のプロトンと縮合脱水して水を発生しゼオライト構造を破壊するとしている。しかし本実験においては空气中 550°C で 1 時間再生しているにもかかわらず、再生後の初期活性はいずれも完全に回復し生成油の組成も一定であった。

3.6 トリメチルベンゼン各異性体の不均化

トリメチルベンゼン各異性体の反応性の相違などを知る目的で、RE·H·Y を用い、とくに接触時間の短い条件で検討した。その結果を Fig. 7 に示す。なお原料はそれぞれ 98% 以上の純度のものを用いた。

転化率が最も大きいのは 1, 2, 3-TrMB で、次いで 1, 3, 5-TrMB が反応初期において大きい急激に減少する。また不均化は 1, 2, 4-TrMB と 1, 2, 3-TrMB はほぼ同様の傾向を示しているが、1, 3, 5-TrMB は前 2 者に比べて小さく、ジュレンの収率は 1, 2, 4 > 1, 2, 3 > 1, 3, 5-TrMB の順で差が認められる。

Fig. 7 Disproportionation of Each Trimethylbenzene Isomers

Table 3 Comparison of Thermodynamic Equilibrium Concentration and Experimental Equilibrium Concentration

	Thermodynamic Equilibrium (mol%) 600°K (Hastings, et al. ⁹⁾)		Experimental Equilibrium (mol%) 350°C	
Benzene	0.4		tr	
Toluene	5.2		2.8	
p-Xylene	6.0	23.9	5.1	21.9
m-Xylene	13.6	54.2	12.8	55.0
o-Xylene	5.5	21.9	5.4	23.1
C ₉	25.1	100.0	23.3	100.0
1,3,5-TrMB	9.2	24.5	13.1	27.3
1,2,4-TrMB	25.5	67.8	30.7	64.0
1,2,3-TrMB	2.9	7.7	4.1	8.7
MEB	—	100.0	0.2	100.0
C ₁₀	37.6		48.1	
1,2,4,5-TeMB	9.7	34.3	9.2	39.2
1,2,3,5-TeMB	14.3	50.5	11.7	50.0
1,2,3,4-TeMB	4.3	15.2	2.5	10.8
DiMEB	—	100.0	0.5	100.0
C ₁₁	28.3		23.9	
PentaMB	3.4		1.6	
TrMEB	—		0.2	
HexaMB	—		0.1	
Total	100.0		100.0	

1, 2, 3-TrMB および 1, 3, 5-TrMB の転化率の大きいのは異性化によるため、転化率の急激な減少は炭素質の生成による異性化活性の低下による。1, 3, 5-TrMB の不均化率が 2 者に比べて小さいのは 1, 3, 5 の位置のメチル基の妨害により 2, 4, 6 の位置に入りにくいためであろう。またジュレンの生成についても、1, 2, 3-TrMB および 1, 3, 5-TrMB から不均化により

直接ジュレンの生成は不可能で, 1, 2, 4-TrMB に異性化してから不均化するかあるいは生成した TeMB の異性化によらなければならない。したがって本実験条件のような接触時間の短いところではこのようにジュレンの収率に差があらわれたと考えられる。

3.7 不均化生成物の実験的平衡組成

RE・H・Y を用い 1, 2, 4-TrMB の不均化における生成物の実験的平衡組成を知る目的で, 常圧下, W/F 70, 水素とのモル比 6, 反応温度 350°C で反応を行った。生成油は 5 回繰返し通油し組成変化のないことを確かめた。また触媒は通油のたびに新触媒と交換した。その結果を Hastings ら⁶⁾ の分光学的に求めた TrMB の不均化の 600°K における熱力学的平衡組成と Table 3 にあわせて示す。

両者を比較すると, TrMB 3 異性体については実験値のほうが濃度が高く, その他の成分は α -キシレンを除きいずれも低い傾向を示し一致していない。しかしジュレンについては両者の差は小さい。またキシレン, TrMB および TeMB の各 3 異性体間についてみるとキシレン, TrMB ではほぼ近い値を示しているが, TeMB ではジュレンが高くプレニテンが低いことがわかる。

以上, 前述の通油-再生実験において, 転化率の減少にもかかわらずジュレンの収率は 9 mol% 前後でほぼ一定であったことから, RE・H・Y, Ni・H・Y 触媒などを用い前述の反応条件で 1, 2, 4-TrMB の不均化を行うと, 生成油中のジュレンの濃度は比較的簡単に熱力学的平衡濃度に近い値になることがわかる。

4 結 論

各種カチオン交換 Y 型ゼオライト触媒を用いて 1,2,4-TrMB の不均化によるジュレンの製造について検討し, 次の結論を得

た。

(1) 1, 2, 4-TrMB の不均化触媒として RE・H・Y および Ni・H・Y がすぐれている。とくに Ni・H・Y は経時変化が小さい。また各種 Y 型触媒に白金を担持すると経時変化が小さくなる。

(2) 希釈ガスとして水素, 水蒸気および窒素のなかでは水素が最もすぐれている。

(3) 最適反応条件は RE・H・Y の場合, W/F 50, 反応温度 350°C で, 水素とのモル比は 1~12 の範囲では差がなく, 加圧の効果は小さい。Ni・H・Y では反応温度の影響は大きく 330°C が最適である。

RE・H・Y を用い最適反応条件でも生成油の組成は熱力学的平衡組成に達しないが, ジュレンの収率は 9 mol% 前後である。これは熱力学的平衡濃度に近い値である。

(4) RE・H・Y は空気中で 550°C の再生処理により活性は完全に回復し, 通油-再生を繰返してもゼオライトの構造破壊による活性変化は認められない。Ni・H・Y は再生によりニッケル金属の凝集が起こりやすく, 活性低下の抑制作用がなくなるので, 再生は温和な条件で行う必要がある。

文 献

- 1) 中村悦郎, 小口勝也, 中山哲男, 雨宮登三, 石油誌, 9, (8), [634 (1966)].
- 2) 中村悦郎, 小口勝也, 石油誌, 12, (8), 620 (1969).
- 3) Rabo, J.A., Angell, C.L., Kasai, P.H., Schomaker, V., *Disc., Faraday Soc.*, 41, 328 (1966).
- 4) Kikuchi, E., Hiragori, R., Kimura, T., Morita, Y., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, 15, (2), 129 (1973).
- 5) Teutsuni, K., Fuji, S., Takahashi, H., *J. Catalysis*, 24, 8 (1972).
- 6) Hastings, S.H., Nicholson, D.E., *J. Chem. Eng. Data*, [8, (1), 1 (1961)].
- 7) 中林一郎, 工化誌, 74, 2398 (1971).