ゼオライト担持ロジウム触媒上でのメチルシクロヘキサンの開環異性化反応

菊地 英一*, 上田 靖彦*, 田中 崇喜*, 森田 義郎*

本研究は重質ナフサ中の代表的なナフテン系炭化水素であるメチルシクロヘキサンの開環異性化による高オクタン価イソパラフィンの生成に関する基礎研究である。反応は固定床高圧流通系装置で行った。ゼオライト担持ロジウム触媒上でのメチルシクロヘキサンの改質反応生成物を四つに大別した。(1)環異性化によるジメチルシクロペンタン類。(2)直接開環によるメチルヘキサン類。(3)ジメチルシクロペンタンを経由するジメチルペンタン類。(4)水素化分解による $C_1 \sim C_6$ 炭化水素。(1)は固体酸上でも起こるが、1,1-ジメチルシクロペンタン生成には酸点と Rh 点の共存が必要である。また(2)~(4)は Rh 点上で生成する。

1. 緒 言

現在高オクタン価ガソリンの製造を目的としたナフテン系炭化水素の改質反応は芳香族化が主であり、直接高オクタン価イソパラフィンへの開環異性化反応はほとんど研究されていない。本研究では重質ナフサ中の代表的なナフテン系炭化水素であるメチルシクロヘキサンの開環異性化による高オクタン価イソパラフィンの生成に関する基礎的知見を得ることを目的とした。メチルシクロヘキサンを環異性化しジメチルシクロペンタンとしてこの5員環の2級炭素原子間を水素化分解すれば比較的高オクタン価の高いジメチルペンタンが生成する。本研究では Rh/ゼオライト触媒上でメチルシクロヘキサンの改質反応を行い、主に開環生成物であるメチルシクロヘキサン類およびジメチルペンタン類の生成経路を検討し、併せて併発する環異性化および水素化分解の反応経路についても検討した。

2. 実 験

2.1 装置および方法

反応は Fig. 1 に示す固定床高圧流通系装置で行った。触媒は 0.25~0.50 g を内径 10 mm, 長さ 300 mm のステンレス製高

圧マイクロリアクターに充てんした。原料炭化水素はマイクロフィーダーから定量的に供給し、予熱部で水素と混合して反応管に導入した。水素に含まれる微量の酸素および水は Pd 触媒、モレキュラーシーブにより除去した。反応は通常、温度 300 °C, 全圧 30 atm, 水素/メチルシクロヘキサンモル比 5 で行った。触媒は反応前水素気流中で 450 °C, 4 時間還元処理した。

生成物は水素炎イオン型ガスクロマトグラフにより分析した。分離カラムはステンレス製キャピラリー (0.25φmm×60 m) に塗布したスクワランを用いた。

総括反応初速度 (r) は転化率 (X) が 5% 以下の領域で次式により求めた。

$$r = \frac{d(X)}{d(W/F)} \times \frac{1}{100}$$

ここで W は触媒量 (g-cat.), F は原料炭化水素の送入速度 (mol/hr) である。

2.2 試 料

ゼオライト担体は、フォージャサイト Y 型ゼオライト SK-40 (日化精工製) の Na^+ イオンを酢酸アンモニウム水溶液を用いて 70~80 °C でイオン交換し、これをろ過後 10 数回純水にて洗浄、オープン中 110 °C で一昼夜乾燥し、これを空气中

Fig. 1 Schematic Diagram of Experimental Apparatus

昭和 53 年 9 月 30 日受理

* 早稲田大学理工学部応用化学科 (160 東京都新宿区大久保 3-4-1)

450°C, 2時間焼成して得た。イオン交換率はろ液中の Na^+ イオンの蛍光分析により求めた。この不完全イオン交換ゼオライトを以下に HNaY 型ゼオライトとして示した。ゼオライト担持 Rh 触媒 (Rh/HNaY) は HNaY と RhCl_3 の水溶液より湿式混合法で調製し、蒸発乾固して得た。また Rh/SiO_2 触媒は SiO_2 ゲル (日化精工製) と RhCl_3 より同様の方法にて調製した。

メチルシクロヘキサンおよび3-メチルヘキサンは市販特級品をそのまま使用した。

3. 実験結果と考察

Rh (3wt%)/ HNaY 触媒の担体である HNaY のプロトン交換率を変えてメチルシクロヘキサンの改質反応における触媒活性を検討した結果を **Fig. 2** に示す。ここで生成物は次の四つに大別した。

- (1) ジメチルシクロペンタン類 (DMCP) : 1, 1-DMCP, *cis*-1,2-DMCP, *trans*-1,2-DMCP, *cis*-1,3-DMCP, *trans*-1,3-DMCP およびエチルシクロペンタン (EtCP)
- (2) ジメチルペンタン類 (DMP) : 2,2-DMP, 3,3-DMP, 2,3-DMP および 2,4-DMP
- (3) メチルヘキサン類 (MH) : 2-MH, 3-MH および *n*-ヘプタン (*n*-Hep)
- (4) $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 炭化水素類

Fig. 2 に示したように HNaY のプロトン交換率の増加に伴いジメチルシクロペンタン類の生成は増加した。一方ジメチルペンタン類への転化率はイオン交換率 34% 付近で最大値を示した。このことより、担体 HNaY のイオン交換率が高くても、また低くてもジメチルペンタン類の生成には好ましくないことがわかる。そこで本研究ではイオン交換率 34% の HNaY を担体とし、これに Rh を 3wt% 担持した触媒を使用した。これを以下に Rh (3wt%)/ HNaY -34 とする。

Reaction condition : Temperature, 300°C
Pressure, 30 atm
 H_2/MCH , 5 mol/mol
 $W/F=2,010 \text{ g-cat} \cdot \text{min/mol}$

Fig. 2 The Effect of Na^+ Ion Replacement of Zeolite Support on the Catalytic Activities

Reaction condition : Temperature, 300°C
Pressure, 30 atm
 H_2/MCH , 5 mol/mol

Fig. 3 The Time Course of Reaction on a Rh (3wt%)/ HNaY -34 Catalyst

3.1 ジメチルペンタン類の生成経路

各生成物群の生成量に対する W/F の影響を調べた結果を **Fig. 3** に示す。ジメチルシクロペンタン類 (DMCP) への転化率は、 W/F が増加するに従い増加した。またジメチルペンタン類 (DMP) およびメチルヘキサン類 (MH) への転化率も同様に増加した。各生成物群の選択率についてみると、 W/F が増加するに従いジメチルシクロペンタン類への選択率が減少し、ジメチルペンタン類およびメチルヘキサン類への選択率が増加していた。すなわちジメチルペンタン類はジメチルシクロペンタン類を経由して生成することが示唆された。

ジメチルペンタン類の生成経路にはこのほかにもメチルヘキサン類の異性化が考えられる。そこで同じ Rh (3wt%)/ HNaY -34 触媒を用いて 3-メチルヘキサンの改質反応を検討した。その結果は **Fig. 4** に示すように、初期にはジメチルペンタン類はほとんど生成せず主にジメチルシクロペンタン類が生成した。またジメチルシクロペンタン類への転化率は $W/F=60 \text{ (g-cat. min/mol)}$ 付近で最大となり、その後徐々に減少した。これに伴って、 $W/F=60$ 付近よりジメチルペンタン類への転化率が徐々に増加することから、ジメチルペンタン類はジメチルシクロペンタン類を経由して生成するといえる。Carter ら¹⁾ は Pt 粉末上で *n*-ヘプタンのジメチルペンタン類への異性化反応を検討し、ジメチルシクロペンタン吸着種が重要な役割を果たしていると報告している。

おそらくジメチルシクロペンタンの 2 級炭素原子間が選択的に切断され、ジメチルペンタンが生成するのであろう。

Maire ら²⁾ は Pt (0.2wt%)/ Al_2O_3 触媒上で 1, 2-ジメチルシクロペンタンの水素化分解を検討しており、ほぼ非選択的な切

Fig. 4 Correlations between Conversion of 3-Methylhexane and W/F on a Rh(3wt%)/HNaY-34 Catalyst

断が起ることとしている。また、メチルシクロペンタンの場合 Pt の担持量が多いと選択的に環の 2 級炭素原子間が切断されるとしている。一方、Bragin ら³⁾は Rh/C 触媒上での *trans*-1,2-ジメチルシクロペンタンの開環反応を流通系で検討し、やはり 2 級炭素原子間が他の炭素原子間に比べて切断されやすいことを指摘している。

3.2 メチルヘキサン類の生成経路

メチルヘキサン類の生成経路にはメチルシクロヘキサンおよびジメチルシクロペンタン類の開環水素化分解が考えられる。まずメチルシクロヘキサンの開環反応に対する Rh の選択性を検討した。その結果を **Table 1** に示す。Rh(3wt%)/HNaY-

34 触媒上ではジメチルシクロペンタン類が生成するので、その寄与をなくするため Na_2CO_3 により酸点を被毒し、ジメチルシクロペンタン類の生成能力のない触媒を用いた実験を行った。酸点が被毒されていない触媒上での初期生成速度の比は、3-メチルヘキサン：2-メチルヘキサン：*n*-ヘプタン=1.00：0.50：0.06 であり、酸点を被毒した触媒上での比 1.00：0.50：0.03 とほぼ一致している。また中性担体であるシリカに担持した Rh 触媒上での開環生成物の初期生成速度の比は、3-メチルヘキサン：2-メチルヘキサン：*n*-ヘプタン=1.00：0.39：0.01 であり、Rh/HNaY 触媒上での生成比と類似しているという結果が得られた。以上の事実から Rh/HNaY 触媒上でのメチルヘキサン類の生成は、Rh 金属上でメチルシクロヘキサン類が直接開環して進行するものと考えた。*n*-ヘプタンの生成が少なく、3-メチルヘキサンおよび 2-メチルヘキサンの生成が多いことから、Rh は選択的にメチルシクロヘキサンの 2 級炭素原子間を切断することがわかる。

またチオフェンにより Rh 上の活性点を被毒させると、開環生成物は全くみられなくなるので、担体には開環活性がないことがわかる。このことはメチルシクロペンタンの開環反応が、触媒の酸点に吸着したメチルシクロペンチルカルボニウムイオンの開環により起こるとした Haensel¹⁴⁾ の結論、あるいは Pt/ Al_2O_3 触媒上でメチルシクロペンタンの開環反応が Pt 上および担体 Al_2O_3 の酸点上で並列的に起こるとした飯島⁵⁾ らの結論とは異なる。

3.3 ジメチルシクロペンタン類の生成経路

ジメチルシクロペンタン類は HNaY 触媒のみでも生成する。しかし **Table 2** に示すように、HNaY 触媒上では 1,1-ジメチルシクロペンタンがほとんど生成しないのに対し、Rh を担持するとその生成速度はかなり大となる。そこで 430 ppm の

Table 1 Initial Reaction Rates of the Formation of Ring-Opening Products

Product	Rates ($\times 10^{-6}$ mol/g-cat·min)			
	Rh(3wt%)/HNaY-34			Rh(3wt%)/SiO ₂
	no	0.1 <i>N</i> -Na ₂ CO ₃	Thiophene	no
3-Methylhexane	27.2	32.0	—	23.0
2-Methylhexane	13.5	16.0	—	8.9
<i>n</i> -Heptane	1.5	1.0	—	0.3
2,3-Dimethylpentane	9.0	—	—	—
2,4-Dimethylpentane	7.1	—	—	—
2,2-Dimethylpentane	4.8	—	—	—
3,3-Dimethylpentane	2.4	—	—	—

Reaction temperature : 300°C, Reaction pressure : 30 atm, H₂/MCH : 5 mol/mol

Table 2 Initial Reaction Rates of the Formation of Ring-Isomerization Products

Product	Rates ($\times 10^{-5}$ mol/g-cat·min)			
	Rh(3wt%)/HNaY-33	Rh(3wt%)/HNaY-34 Treated with Na ₂ CO ₃	Rh(3wt%)/HNaY-34 Treated with Thiophen	HNaY-34
1,1-Dimethylcyclopentane	3.1	0.1	0.1	0.1
<i>cis</i> -1,3-Dimethylcyclopentane	5.9	0.1	3.6	4.7
<i>trans</i> -1,3-Dimethylcyclopentane	5.3	0.1	2.8	3.9
<i>cis</i> -1,2-Dimethylcyclopentane	2.8	0.1	1.8	2.1
<i>trans</i> -1,2-Dimethylcyclopentane	7.6	0.2	2.2	3.2
Ethylcyclopentane	7.2	0.1	1.8	2.2

Reaction temperature : 300°C, Reaction pressure : 30 atm, H₂/MCH : 5 mol/mol

Table 3 Distribution of Hydrocracking Products

	Rh(3wt%)/ HNaY-34	Rh(3wt%)/ SiO ₂
Conversion (%)	4.2	4.1
Product Distribution (%)		
Methane	55.0	58.1
Ethane	2.0	3.0
Propane	2.7	1.2
<i>i</i> -Butane	3.5	0.9
<i>n</i> -Butane	1.0	0.8
<i>i</i> -Pentane	2.5	1.3
<i>n</i> -Pentane	1.0	0.7
2-Methylpentane	17.0	16.7
3-Methylpentane	11.1	12.8
<i>n</i> -Hexane	1.2	1.0
Cyclohexane	0.2	0.0
Methylcyclopentane	2.8	3.5

Reaction temperature : 300°C, Reaction pressure : 30 atm,
H₂/MCH : 5 mol/mol

Fig. 5 Reaction Scheme for Methylcyclohexane Reforming Reaction on a Rh(3wt%)/HNaY-34 Catalyst

チオフェンを添加したメチルシクロヘキサンの反応を Rh (3 wt%)/HNaY-34 触媒上で検討し、金属の被毒効果を調べた。反応時間とともにジメチルシクロペンタン類への転化率は若干減少した。それに対して Rh 上で生成するメチルヘキサン類、ジメチルペンタン類および C₁~C₆ 炭化水素の生成は消失した。

また Table 2 からわかるように、HNaY 触媒と Rh (3 wt%)/HNaY 触媒上での結果を比較すると、Rh を担持する

ことによりジメチルシクロペンタン類の生成速度は増大している。また 1,1-ジメチルシクロペンタンは HNaY 触媒, Na₂CO₃ 被毒およびチオフェン被毒した Rh(3wt%)/HNaY 触媒上ではほとんど生成しない。すなわち、1,1-ジメチルシクロペンタンの生成には Rh と酸の共存が必要であることが示唆された。

3.4 C₁~C₆ 炭化水素類の生成経路

水素化分解生成物である C₁~C₆ 炭化水素は Table 3 に示すように、主として C₁ と C₆ 炭化水素である。Rh/HNaY および Rh/SiO₂ 触媒上での生成物分布は類似している。ただし Rh/NaY 触媒では、固体酸上でのカルボニウムイオン機構による分解に起因すると思われる C₃ と C₄ 炭化水素の生成量が若干多い。C₆ 炭化水素では 2-メチルペンタン、3-メチルペンタンおよび *n*-ヘキサンの比は両触媒においてほぼ一致する。これら C₆ 炭化水素のうちでは 2-および 3-ペンタンの生成割合が大であった。

3.5 メチルシクロヘキサンの改質反応経路

以上に述べたメチルシクロヘキサンの改質反応経路を Fig. 5 に示したが、これをまとめると次のとおりである。

- (1) ジメチルペンタン類はジメチルシクロペンタン類を経由し、Rh 上での開環水素化分解により生成する。
- (2) メチルヘキサン類は Rh 上でメチルシクロヘキサンが直接開環して生成する。
- (3) ジメチルシクロペンタン類のうち、1,1-ジメチルシクロペンタンは Rh と固体酸の相互作用により生成し、他のジメチルシクロペンタン類は主として酸点上で生成する。
- (4) C₁~C₆ 炭化水素は主として Rh 上での水素化分解で生成する。

References

1) Carter, J. L., Cusumano, J. A., Sinfelt, J. A., *J. Catal.*, **20**, 223 (1971).
2) Maire, G., Plouidy, G., Prodhomme, J. C., Gault, F. G., *ibid.*, **4**, 556 (1965).
3) Bragin, O. V., Olfer'eva, T. G., Preobrazhenskii, A. V., Liberman, A. L., Kazanskii, B. A., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **202**, (2), 339 (1972).
4) Haensel, V., "Sekiyu Tankasuiso Kagaku (石油炭化水素化学)", **4**, 234 (1957).
5) Iijima, K., Izume, Y., Yamada, S., Mita, K., *J. Japan Petrol. Inst.*, **5**, (4), 243 (1962).

Summary

Isomerization and Ring-Opening of Methylcyclohexane on Zeolite-supported Rhodium Catalysts

Eiichi KIKUCHI*, Yasuhiko UEDA*, Takayoshi TANAKA* and Yoshiro MORITA*

The fundamental study of catalytic conversion of Methylcyclohexane (MCH) was made to produce high octane-value isoparaffins such as dimethylpentanes via dimethylcyclopentanes which are isomerization products of MCH. After decationizing faujasite to various levels, it was used as the carrier for rhodium catalysts. The content of rhodium in the catalysts was fixed at 3 wt%. Major reaction products were classified into 4 groups : 1) dimethylcyclopentanes, 2) dimethylpentanes, 3) methylhexanes and 4) C_1 - C_6 hydrocarbons.

The effect of percent ion exchange of the carrier on catalytic activity and selectivity were investigated and the results are shown in **Fig. 2**. The yield of dimethylpentanes exhibited a maximum when 34% of Na^+ was replaced by H^+ . The time course of reaction on this catalyst, Rh(3wt%)/HNaY-34, was measured by changing the time factor W/F, (weight of catalyst)/(feed rate of MCH). The results shown in **Fig. 3** show that dimethylpentanes were formed by ring-opening of dimethylcyclopentanes rather than by isomerization of methylhexanes which gave only dimethylcyclopentanes

as primary products as shown in **Fig. 4**. The product pattern of dimethylpentanes could be interpreted by the selective bond breaking of the bissecondary carbon atoms of dimethylcyclopentanes as in the case of the ring-opening of dimethylcyclopentanes on a Rh/C catalyst observed by Bragin et al.³⁾

The poisoning of the acidic site by Na_2CO_3 and that of metallic Rh site by thiophene were studied. These poisoning effects on the product distribution of ring-opening and ring-isomerization are shown in **Tables 1** and **2**, respectively. It was shown from these results that ring-opening of MCH occurred on the metallic site to give 2- and 3-methylhexanes as major products and *n*-heptane as a minor indicated that the bissecondary carbon bonds of MCH were selectively split on the Rh sites. The results given in **Table 2** showed that the rate of ring-isomerization of MCH taking place on the acidic site was enhanced by the presence of Rh sites. Especially the formation of 1,1-dimethylcyclopentane required co-existence of acidic and metallic sites. Hydrocracking products of MCH on Rh/HNaY and Rh/SiO₂ catalysts shown in **Table 3** were similar and they consisted mainly of methane and hexanes. The hydrocracking reaction required only the metallic site. All these reaction routes are speculated schematically in **Fig. 5**.

* Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering, Waseda University (3-4-1, Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 160)

Keyword

Isomerization, Methylcyclohexane, Rhodium, Ring-opening, Zeolite