HY ゼオライトを用いた1-メチルナフタレンの異性化反応†

信澤達也・高木嘉則・鈴木利英

川崎製鉄(株) 技術研究所**

各種固体酸触媒を用いて1-メチルナフタレンから2-メチルナフタレンへの異性化反応を行なったところ、高度に脱Al処理を行なったHYゼオライトを用い、原料添加物としてメチルテトラリン(MT)を用いた場合に著しく触媒寿命が改善されることを見いだした。脱Alを行なうとHYゼオライトは格子定数が小さくなることが知られているが、 $24.30 \sim 24.34 \text{ \AA}$ のときに最も長い寿命が得られた。脱Alによって表面酸点密度が低下し、脱水素による重質コークが形成されにくくなるものと考えられる。MT添加は石炭液化におけるテトラリン溶媒と同様なコーキング抑制作用を有するものと考えられる。MT添加時は異性化への選択性が上昇すること、希釈ガスの削減が可能であること等もわかった。上記以外の触媒または添加物を用いた場合はコーキングによる活性劣化が大きく、実用には適さない。最適条件において連続6000時間以上の寿命を確認した。

緒言

2-メチルナフタレン(2-MN)には樹脂原料その他の用途があるが、その製造段階で用途の少ない異性体である1-メチルナフタレン(1-MN)が蒸留残渣として必ず副生する。1-MNを2-MNに異性化できれば副生物の有効利用ができるばかりか、蒸留残渣中に混入する2-MNの回収もできるので、飛躍的な歩留りの向上が可能となる。

キシレンの異性化に見られるようにアルキル芳香族の側鎖異性化はゼオライトその他の固体酸触媒を用いて行なうことができる。1-MN異性化反応の概要をFig. 1に示す。高活性触媒を用いれば熱力学平衡組成のメチルナフタレン(1-MN:2-MN=31.5:68.5)が得られ、他に不均化反応の生成物であるナフタレン(Np)やジメチルナフタレン(DMN)が2~10%程度副生する。

ゼオライトの固体酸点を用いたナフタレン類の反応は反応分子の大きさから判断して酸素12員環のマイクロ細孔構造を有するゼオライトが有効であると考えられる。代表的な例としてY型ゼオライト、モルデナイト等が挙げられる。

1-MNの異性化に関してはゼオライトを用いたいくつかの研究例はあるものの、いずれも反応中のコーク蓄積による活性低下が問題となり、実用に用いうる触媒系は見いだされていなかった。例えば部分的にイオン交換

したY型ゼオライトを用いることによって活性の持続性を向上した報告例(Solinas *et al.*, 1984)があるが、最も長寿命であったものを用いても1-MN転化率は20時間の間に70%から42%にまで低下している。また、異性化への選択性の向上を目的としてベータ型ゼオライトを用いた特許(Weitkamp and Neuber, 1987)においては、1-MN転化率は9.8時間の間に70.4%から51.9%にまで低下している。

本報では各種触媒を用いて1-MNの異性化反応を行なったところ、著しく活性寿命が改善された触媒系を見だし、実用に供しうる方法を開発したので報告する。

1. 実 験

1.1 触媒調製

格子定数が $24.46 \text{ \AA}$ (格子中のSi/Al(原子比)=8)のプロトンでイオン交換したY型ゼオライトを母材とし、これにスチーミングまたは酸処理を施すことによって格子定数を調整した。Y型ゼオライトの格子を構成する原子中のAl含有率を脱Alによって下げると格子定数が減少することが知られており、両者の関係も検討されている(Fichtner-Schmittler *et al.*, 1984)。スチーミングは常圧、100%水蒸気流通下で5~6h処理して行なった。脱Alの深度はスチーミング時の温度を変えて調整した。一部の試料についてはスチーミング後にさらに酸洗によって格子外Alを除去したが、調製法によらず格子定数が同じであれば同じ異性化反応結果が得られた。

H型モルデナイト(HM)はSi/Al(原子比)=20

† 1995年3月15日受理

** 〒260 千葉市中央区川崎町1

Fig. 1 Isomerization of 1-MN and side reactions

のものを用いた。HZSM-5 は Si/Al (原子比) = 20 のものを臭化テトラプロピルアンモニウムをテンプレート剤として水熱合成し、アンモニウムイオン交換と空気焼成によって調製した。シリカ・アルミナは日揮化学(株)製 N 631 HN をそのまま用いた。

得られた触媒はいずれも 120°C で 1 晩乾燥し、成型・粉碎して 20 ~ 60 mesh に粒径をそろえてから反応管に充填した。

1.2 1-MN 異性化反応実験

異性化反応は固定床流通式反応装置で行なった。反応管として外径 12 mm, 内径 10 mm のステンレス管を用いた。装置の概略を Fig. 2 に示す。気相で反応を行なう場合は Fig. 2 (a) に示すように反応器上部の予熱器に希釈ガスである水素と 1-MN を供給し、触媒を 0.5 ~ 1 g 充填した固定床反応器に水素と 1-MN の混合ガスを供給した。液相で反応を行なう場合は Fig. 2 (b) に示すように希釈ガスを用いずに背圧弁で系全体を加圧して 1-MN が気化しないようにした。

反応原料の 1-MN は和光純薬(株)製一級試薬をそのまま用いた。原料添加物として用いたメチルテトラリン (MT) は同試薬をオートクレーブ中、150°C, 100 kgf/cm² で Ni/ケイソウ土触媒で水添して得たものをそのまま用いた。その他の添加物は東京化成(株)製特級試薬をそのまま用いた。

異性化反応条件を以下に示す。

気相反応の場合; 400 ~ 450°C, 常圧, W/F = 1.3 h, ガス/原料液供給比 = 0 ~ 1600 Nml/g

液相反応の場合; 400 ~ 450°C, 40 kgf/cm², W/F = 1.3 h

反応生成物は GC-FID によって分析・定量した。

2. 結果と考察

2.1 触媒のスクリーニング試験

各種固体酸触媒を用いて 1-MN 異性化反応を行なっ

Fig. 2 Reaction apparatus

Fig. 3 Isomerization of 1-MN over various catalysts 400°C, W/F = 1.3 h, Gas/Liq. = 1600 Nml/ml

た結果を Fig. 3 に示す。前述したように本反応における最大の問題点はコーキングによる活性低下が急速に生じることである。Fig. 3 の中に示した結果も、いずれの触媒を用いても数時間の活性寿命しか得られなかった。

HZSM-5 型ゼオライトはキシレンの異性化等においてコーキングの少ない触媒として知られているが細孔径が本反応を行なうには小さすぎ、初期の段階から十分な反応率が得られない。HM は細孔径は十分だが一次元細孔構造であるためにコーキングによる活性低下が急速に生じると考えられる。シリカ・アルミナおよび HY 型ゼオライトが予備的に検討を行なった触媒の中では比較的長い寿命を示した。HY 型ゼオライトに関しては格子定数が小さく Si/Al 比が高いほど長寿命を示すことがわかった。

2.2 HY 型ゼオライトの格子定数の効果

上記検討の中で Si/Al 比を高くして格子定数を小さくした HY 型ゼオライトほど長寿命であることが見いだされたので、さらに深く脱 Al を進行させた検討を行なった。種々の格子定数の HY 型ゼオライトを用いて 1-MN 異性化反応を行なった結果を Fig. 4 に示す。通

Fig. 4 Isomerization of 1-MN over HY zeolite of various unit cell constant 450°C, W/F = 1.3 h, Gas/Liq. = 1600 Nml/ml

常の脱 AlY 型または安定化 Y 型ゼオライトの格子定数が約 24.4 ~ 24.5 Å (格子中の Si/Al (原子比) = 5 ~ 9) であることを考慮するところで用いられているものは著しく高度に脱 Al を進行させたものである。Fig. 4 より脱 Al が不十分なものはコーキングが早く生じて活性寿命が短いことがわかる。また、脱 Al が過度であっても寿命は不十分となる。

Fig. 5 には Fig. 4 と同じ結果を触媒寿命と格子定数の関係として表した。この場合の触媒寿命は反応開始から 2-MN 収率が 50% を下回るまでに要する時間とした。1-MN 異性化反応において HY ゼオライトの格子定数の最適値は使用条件によっても異なるが、ほぼ 24.30 ~ 24.34 Å (格子中の Si/Al (原子比) = 14 ~ 20) の範囲内であることがわかった。

1-MN 異性化反応に活性なゼオライトの固体酸点は原則として格子 Al 原子 1 個に対して 1 個ずつ存在する。したがって脱 Al を行なうと異性化の活性点は減少する。一方脱水素反応によるコーキングも酸点上で生じる。脱 Al すると異性化の活性減少よりもコーキング抑制への寄与の方が大きく、総合すると有利に作用すると推定される。脱 Al によって酸点密度が減少するので表面における脱水素生成物密度が減少し、重質なコークが形成されにくいものと考えられる。

一方、脱 Al が過度になると活性点が減少し、1-MN 異性化の安定持続に必要な活性点が十分に存在しない状態になると考えられる。24.30 Å (格子中の Si/Al (原子比) = 20) 以下で急激に触媒寿命が低くなることと、格子定数と Al 含有率との関係 (Fichtner-Schmittler *et al.*, 1984) から、異性化を行なうためには単位格子当たり 9 ~ 10 個の Al 原子が必要であると推定される。こ

Fig. 5 Effect of unit cell constant on catalytic life of HY zeolite 450°C, W/F = 1.3 h, Gas/Liq. = 1600 Nml/ml

Fig. 6 Effect of various additives on the catalytic life Catalyst; HY zeolite (unit cell constant = 24.32 Å) 450°C, W/F = 0.25 h, Gas/Liq. = 200 Nml/ml, 2 wt % additive was added in feedoil

の数値はゼオライトの立体構造的な要因で決まるものと考えられるが、詳細機構の解明には今後の研究が待たれる。

2.3 反応原料添加物の効果

最適格子定数の HY 型ゼオライト触媒を用いた異性化反応を行なってもコーキングは徐々に進行し、活性寿命は高々 500 時間にしかならない (Fig. 4)。そこでコーキング抑制効果による延命の可能性について検討する目的でナフテン環を有する各種化合物 2% を原料 1-MN 中に添加・混合して異性化反応を行なった。ここで用いた添加物はメチルテトラリン (MT)、シクロヘキサン (CH)、デカリン (D)、パーヒドロアセナフテン (PHA) で、いずれも芳香環が水素化された構造を有する。異性化反応の結果を Fig. 6 に示す。わずか 2% の添加により大きな効果の得られる添加物も見いだされた。活性維持効果の序列は以下に示す通りであった。

Fig. 7 Effect of MT additive Catalyst; HY zeolite (unit cell constant = 24.31 Å) 450°C, W/F = 1.3 h, Gas/Liq. = 1600 Nml/ml

MT > PHA > D > CH ≈ 0

注目すべき効果を有していたのは MT であり、一旦活性が低下した触媒をも再生することがわかった。テトラリン類は水素供与性に優れており、例えば石炭液化反応における溶媒としてこれを用いると炭素質の析出を抑制することが知られている（神谷，真田，富田，1979）。1-MN 異性化反応において水素供与性の原料添加物を用いると、表面または細孔内に形成されたコークまたはコークの前駆体が熱的に開裂した際にラジカルが生じ、このラジカルが水素供与性分子から水素を引き抜いて安定化し、表面から脱離するものと考えられる。

ゼオライト触媒は一般に脱水素能があり、ここで用いた HY 型ゼオライトの場合、MT は異性化反応系内でその約半分が MN に戻る。すなわち、MT の他の化合物に対する利点は活性寿命の延長だけではなく、添加物による製品純度低下を最低限に留めることができる点にもある。

MT を 1 ~ 2 % 添加して 1-MN 異性化反応を長時間行なった結果を無添加の場合の結果と合わせて Fig. 7 に示す。最適格子定数の HY 型ゼオライトと添加物としての MT の組み合わせにより活性低下を実質的に皆無に抑えることができる。活性劣化が検出されない状態ではコーク前駆体の生成速度と分解速度が等しくなっているものと考えられる。

Fig. 7 と同じ結果を HM やシリカ・アルミナの結果とともに 1-MN 転化率と 2-MN 選択率 (= 2-MN 収率 / 1-MN 転化率) との関係として Fig. 8 に示す。MN 異性化の副反応である不均化が多くなると Np や DMN の副生が増え、選択率が低下する。HY 型ゼオライトは長寿命であるが選択性は他の触媒に比べて必ずし

Fig. 8 Additive effect on 2-MN selectivity W/F = 1.3 h, Gas/Liq. = 1600 Nml/ml, 450°C

も優れているとは言えない。これは HY 型ゼオライトの結晶構造中に存在する supercage に起因していると考えられており（Weitkamp and Neuber, 1987），HM 等にはこれがないために高選択性を示す。そこで、HM やシリカ・アルミナに添加物としての MT を用いることによって高選択性と長寿命の両立ができないかを試みた。結果を Fig. 9 に示す。これらの触媒では MT 存在下でも十分な寿命は得ることができず、最適格子定数の HY 型ゼオライトと MT 添加物の組み合わせでなければ長寿命は実現しないことがわかった。

また、Fig. 8 より MT 添加物を使用した場合の方が選択性が高くなることがわかる。一般に不均化には異性化よりも強い酸点が必要であるが、強酸点がある程度失活した後に残った酸点は異性化に対して高選択性であると考えられ、MT のコーキング抑制効果によりこれらの酸点が効率よく作用していると考えられる。

2.4 MT 添加による希釈ガスの削減

コーク（炭素質）は表面に吸着した MN 等の有機物が脱水素・縮合して形成される。したがって気相の有機物の分圧が低い方がコーキング速度は低くなる。そのために 1-MN 異性化反応において MT 不使用時は希釈ガスを大量に用いなければならなかったが、MT 存在下では希釈ガス量の削減が可能となる。希釈ガス量を変化させた実験の結果を Fig. 10 に示す。MT の添加量が十分であると希釈ガスを全く流さなくても活性の維持が可能であることがわかった。一方、希釈ガスを減じて気相の MN 分圧を高くすると 2 分子型反応である不均化に有利になり、異性化の選択率が低下する。実際のプロセス設計にあたっては総合的な判断に基づいて最適条件を決定すべきであろう。

MT 添加によって得られる利点を以下に要約する。

Fig. 9(a) Isomerization of 1-MN over HM with MT additive Catalyst; HM(Si/Al atomic ratio=20), MT 2% in 1-MN W/F=1.3 h, Gas/Liq.=1600 Nml/ml, 450°C

Fig. 9(b) Isomerization of 1-MN over SiO₂/Al₂O₃ with MT additive SiO₂/Al₂O₃(N 631 L), MT 2% in 1-MN W/F=1.3 h, Gas/Liq.=1600 Nml/ml, 450°C

- 1) コーキングによる触媒活性低下を防止する。
- 2) MT は異性化反応器内で脱水素されて MN にもどるので後工程での精製負担が軽い。
- 3) 異性化への選択性が高い。
- 4) 希釈ガス量を削減できる。
- 5) MN の水添によって容易に入手可能である。

2.5 液相反応結果

触媒のコーキングによる劣化の防止手段として液相で反応を行ない、反応液による表面炭素の「洗い流し効果」を期待する方法がある。希釈ガスを用いずに完全液相で 1-MN 異性化反応を行なった結果を Fig. 11 に示す。HY 型ゼオライトの格子定数の効果は気相の結果と同様であった。格子定数 24.30 Å (格子中の Si/Al (原子比) = 20) の HY 型ゼオライトを用いた場合、450°C よりも 400°C で行なった方が長い寿命が得られた。液相反応の場合は低温・高 W/F 条件下での反応が有利と考えられる。MT 添加によって液相では気相ほど大きな効果が得られなかった。

Fig. 10 Isomerization of 1-MN at various Gas/Liq. ratio Catalyst; HY zeolite (unit cell constant=24.30 Å) 450°C, W/F=0.67 h

Fig. 11 Isomerization of 1-MN in Liquid Phase 40 kgf/cm², W/F=0.67 h

Fig. 12 Long Run Test of 1-MN Isomerization Catalyst; HY (unit cell constant=24.30 Å), 450°C, W/F=0.67 h, Gas/Liq.=0~1600, Feedstock; 1-MN with MT 1~5%

2.6 長期寿命試験結果

最適触媒・添加物・反応条件のもとで長期間 1-MN の異性化反応を行なった結果を Fig. 12 に示す。この方

法の採用により 6000 時間以上の触媒寿命が得られることを確認した。

結 言

1-MN を異性化して 2-MN を得る反応において従来より飛躍的に長い活性寿命を有する触媒および添加物を見いだした。触媒として格子定数 24.30 ~ 24.34 Å (格子中の Si/Al (原子比) = 14 ~ 20) の HY ゼオライトを、添加物としてメチルテトラリンを用い、気相で反応を行なう方式が最も優れていると考えられる。ここで見いだされた方法によって工業プロセスの設計が十分可能である。

Literature cited

- Fichtner-Schmittler, H., U. Lohse, G. Engelhardt and V. Patzelova, "Unit Cell Constants of Zeolites Stabilized by Dealumination", *Crystal Research and Technology* **19**, K 1-K 3 (1984)
- Solinas, V., R. Monaci, B. Marongiu and L. Forni, "Isomerization of 1-Methylnaphthalene over Synthetic Zeolites", *Appl. Catal.* **9**, 109-117 (1984)
- Weitkamp, J. and M. Neuber, DE 3723104 A 1 (1987)
- Kamiya, Y., Y. Sanada and A. Tomita; Sekitan to Jushitsuyu-sono kagaku to ouyou, p. 142-148, Kohdansha, (1979)

Isomerization of 1-Methylnaphthalene over HY Zeolite

Tatsuya Nobusawa, Yoshinori Takagi and Toshihide Suzuki

Technical Research Laboratories, Kawasaki Steel Corporation, Chiba 260

Key Words: Isomerization, Methylnaphthalene, HY Zeolite, Dealumination, Unit Cell Constant, Tetralin, Catalytic Deactivation, Coking

Isomerization of 1-methylnaphthalene has been carried out over various solid acid catalysts. A prolonged catalytic life was obtained by employing highly dealuminated HY zeolite as catalyst and methyltetralin (MT) as an additive to the feedstock. The optimum lifetime was obtained by HY zeolite whose unit cell constant was regulated between 24.30Å and 24.34Å. Dealumination causes lower acid site density at the catalyst surface which inhibits the formation of heavier coke. The effect of MT can be attributed to its hydrogen donating properties. A higher selectivity to isomerization can be obtained in the presence of MT. Furthermore, diluent gas consumption can be minimized without shortening the catalytic life in the presence of MT. All other catalysts or additives had insufficient lifetime because of rapid formation of coke. In a long run test of isomerization, more than 6000 h of catalytic life was confirmed using the optimum catalyst and conditions.

~~~~~