

ゼオライト触媒によるベンゼンの水素化分解

佐野 庸治^{†1)}*, 庄司 宏^{†2)}, 岡部 清美^{†1)}, 斉藤 健二^{†2)}
萩原 弘之^{†1)}, 細矢 忠資^{†1)}, 高谷 晴生^{†1)}

^{†1)} 化学技術研究所工業触媒部, 305 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1

^{†2)} 丸善石油化学(株), 104 東京都中央区八丁堀

(昭和 60 年 10 月 5 日受理)

ZSM-5, モルデナイトなどの強酸点を有するゼオライト触媒上でベンゼンの水素化分解が進行することを明らかにした。水素化分解活性は用いたゼオライト触媒の種類および $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比に大きく依存し, H-ZSM-5 および H-モルデナイト触媒は高い活性を示したが, H-Y, H-ZSM-34 および無定形シリカ・アルミナ触媒は低い活性であった。生成物としては, 分解生成物であるメタン, エタン, プロパン以外にベンゼンのアルキル化されたトルエン, キシレンも比較的高い選択率で得られた。また, ベンゼンの水素化生成物であるシクロヘキサンの水素化分解も行い反応スキームを検討した。

1. 緒 言

水素化分解反応に用いられている触媒は一般に水素化-脱水素活性点としての金属成分と分解活性点としての固体酸から構成されている。前報において, 1 段目の反応管に Zn-Cr 系メタノール合成触媒, 2 段目の反応管に H-ZSM-5 触媒を充てんした 2 段反応装置を用いて合成ガスのオレフィンへの転化反応を行ったところ, 生成した炭化水素はほとんどパラフィンであり, H-ZSM-5 触媒がオレフィン水素化能を有していることを見出した。また, H-ZSM-5 触媒 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=240$) にエチレンと水素の混合ガスを導入したところ, 530°C 以上では導入したエチレンの 80% 以上がエタンとして検出された。¹⁾ これらのことは, 固体酸であるゼオライト触媒単独でも水素化分解反応が進行することを示唆している。

このような観点から, 各種ゼオライト触媒を用いてベンゼンの水素化分解を行ったところ, 水素化分解活性がゼオライト触媒の種類および $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比に大きく依存することおよびベンゼンの水素化がゼオライト触媒の酸点上で進行することがわ

かったので報告する。

2. 実 験

用いた触媒は Y 型ゼオライト, モルデナイト, ZSM-34 および ZSM-5 の 4 種類であり, それぞれ特許に基づき合成した。^{2), 3)} これらを NH_4Cl 水溶液でイオン交換し, ろ過乾燥後 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 4 時間空気焼成してプロトン型触媒とした。また, 日揮化学社製シリカ・アルミナも用いた。なお, 触媒の分析は蛍光 X 線分析法, 高周波プラズマ発光分光法および X 線回折法により行った。Table 1 に各種ゼオライト触媒の物性値を示す。アルカリ土類金属修飾 ZSM-5 型触媒はゼオライト合成時にアルカリ土類金属酢酸塩を添加することにより調製した (0.6 NHCl でイオン交換)。⁶⁾

反応は高圧固定床流通式反応装置を用いて, $\text{C}_6\text{H}_6/\text{H}_2=3/97$, 空間速度 (SV) $5,000\sim 40,000\text{ h}^{-1}$, 圧力 40 kg/cm^2 の条件下で反応温度を 300°C から段階的に昇温しながら連続して行った。各温度での保持時間は 2 時間とした。なお, 反応管は石英管を内蔵する二重管方式である。生成物の分析は, ガスクロマトグ

Table 1 Characteristics of Various Zeolites

| Catalyst | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ratio | BET Surface Area ^{a)} (m^2/g) | Amount of Fe ^{a)} (wt%) | Residual Carbon in Used Catalyst (wt%) |
|--|--|---|-------------------------------------|---|
| H-ZSM-5 | 240 | 342 | 0.0065 | |
| H-ZSM-5 | 150 | 357 | 0.0057 | |
| H-ZSM-5 | 70 | 340 | 0.0093 | |
| H-ZSM-5 | 40 | 331 | 0.0063 | 0.78 ^{b)} (2.92) ^{c)} |
| H-ZSM-5 | 30 | 328 | 0.0033 | 0.59 ^{b)} |
| H-M | 20 | 331 | 0.0209 | 0.92 ^{b)} |
| H-Y | 5.2 | 453 | | 2.90 ^{d)} |
| H-ZSM-34 | 10 | 334 | | 0.91 ^{d)} |
| $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ | 32 | 518 | | 0.11 ^{d)} |

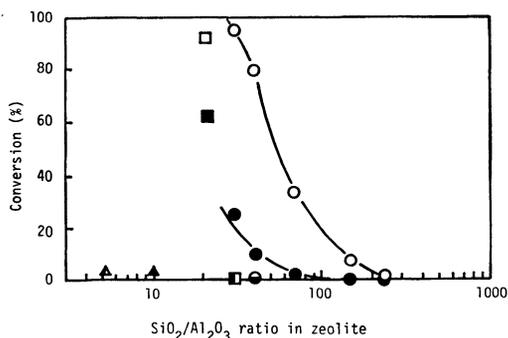
a) Before the hydrocracking

b) $T=573^\circ\text{C}$

c) The reaction was carried out by using the mixed gas of C_6H_6 and He instead of the mixed gas of C_6H_6 and H_2 .

d) $T=480^\circ\text{C}$

* 連絡先



Reaction conditions : $P=40 \text{ kg/cm}^2$, $SV=5,000 \text{ h}^{-1}$,
 $C_6H_6/H_2=3/97$

● : H-ZSM-5 (480°C) ○ : H-ZSM-5 (573°C) ▲ : H-ZSM-34 (480°C)
 ▲ : H-Y (480°C) ■ : H-M (480°C) □ : H-M (573°C)
 ■ : $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ (573°C) ● : H-ZSM-5 (573°C) ($C_6H_6/He=3/97$)

Fig. 1 Effect of SiO_2/Al_2O_3 Ratio on Hydrocracking of Benzene over Various Zeolites

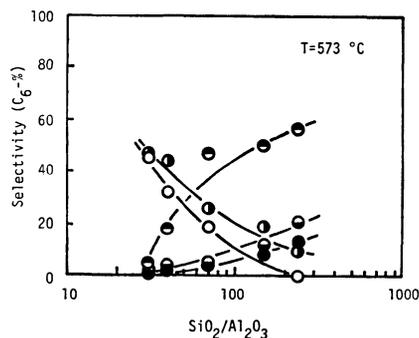
ラフ (Yanaco AG-1000 TFH) および GC-MS (Shimadzu QP-1000) を用いて行った。なお、選択率はベンゼン基準で算出した。

3. 結果および考察

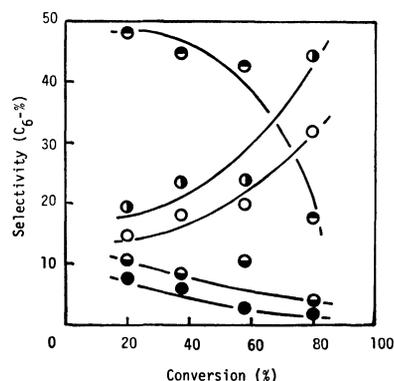
各種ゼオライト触媒によるベンゼンの水素化分解の結果を用いたゼオライト触媒の SiO_2/Al_2O_3 比とともに Fig. 1 に示す。なお、比較のため無定形シリカ・アルミナ触媒を用いた結果および C_6H_6 と H_2 の混合ガスの代わりに C_6H_6 と He の混合ガスを H-ZSM-5 触媒に導入した結果も併せて示す。各データは反応開始 14 時間後のものである。ただし H-ZSM-5 触媒の 480°C のデータは 7 時間後のものである。また、反応開始 15 時間後の使用後触媒中の炭素質量を Table 1 に示す。Fig. 1 からわかるように、水素化分解活性は用いたゼオライト触媒の種類および SiO_2/Al_2O_3 比に大きく依存した。H-ZSM-5 触媒 (細孔径 5.3-6.3 Å) は高い分解活性を示したが、 SiO_2/Al_2O_3 比の増加すなわち Al 含量の減少とともに転化率は減少した。この SiO_2/Al_2O_3 比の増加ともなる転化率の減少は、H-ZSM-5 の酸量の減少のためと考えられる。⁴⁾ C_6H_6 と H_2 の混合ガスの代わりに C_6H_6 と He の混合ガスを導入しても、流出ガス中にはベンゼン、ヘリウムおよびごくわずかのトルエン以下は検出されず、ベンゼンの直接分解は起こらなかった。しかし、使用後触媒中の炭素質量は 2.92 wt% と大きな値であった。これらの結果は、気相水素が H-ZSM-5 触媒上で活性化されベンゼンの分解および炭素質生成の抑制に役立っていることを示している。なお、各 H-ZSM-5 触媒中に含まれている不純物を分析したところ鉄が主に含まれており、ニッケル、クロムなどの他の金属は高周波プラズマ発光分光装置 (Shimadzu ICPS-50) の検出限界 (1 ppm) 以下であった。鉄量は Table 1 に示したとおり 0.01 wt% 以下であり、特に Al 含有の多い SiO_2/Al_2O_3 比 30, 40, 70 の触媒では鉄量は転化率とは逆の順であった。したがって H-ZSM-5 触媒の

SiO_2/Al_2O_3 比の減少ともなる転化率の増加は酸量の増加のためであるのは明白であり、このことからゼオライト酸点上で反応が進行していることがわかる。

一方、H-モルデナイト触媒 (H-M, 細孔径 6.7-7.4 Å) は高い活性を示したが、H-ZSM-34 および H-Y 触媒は著しく低い活性であった。H-ZSM-34 触媒の低活性の主な原因は酸性質の差よりむしろ細孔径 (3.6-5.2 Å, 8 員環) が小さくベンゼンが細孔内へ拡散しにくいと考えられる。高い活性を示した H-M 触媒と同じ 12 員環の細孔径を持ちかつ Al 含量が多く酸量の多い H-Y 触媒 (細孔径 7.4 Å) が低活性であるのは、Table 1 の炭素質量から考えて炭素質析出による活性劣化のためと思われる。この炭素質析出は H-Y 触媒の水素化活性が小さいためであろう。ゼオライト酸点の強度が SiO_2/Al_2O_3 比とともに変化することを考慮すれば⁴⁾、上述の結果は強い酸点で水素化が進行することを示唆している。この推論は、 SiO_2/Al_2O_3 比が同一でも酸強度の比較的弱いと考えられる無定形シリカ・アルミナ触媒⁵⁾ ではほとんど分解が起こらなかったことから妥当と思われる。しかし、水素の活性化の機構を含めその詳細については現段階では明らかではない。

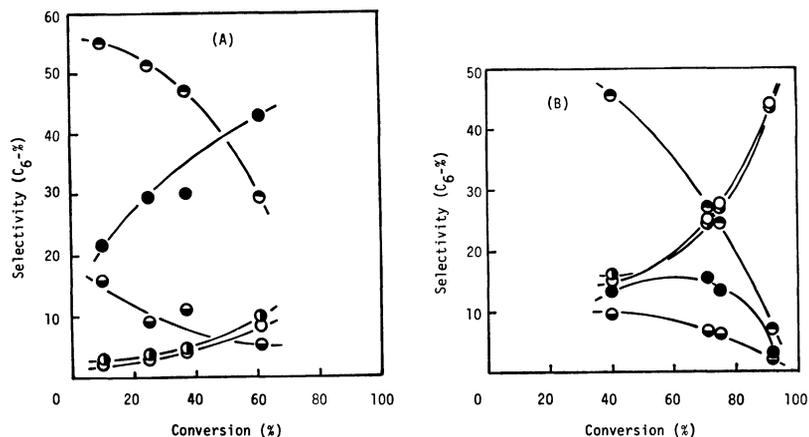


○ : CH_4 , ● : C_2H_6 , ● : C_3H_8 , ● : Toluene, ● : Xylene
 Fig. 2 Effect of SiO_2/Al_2O_3 Ratio in H-ZSM-5 Zeolite on Selectivity for Hydrocracking Products



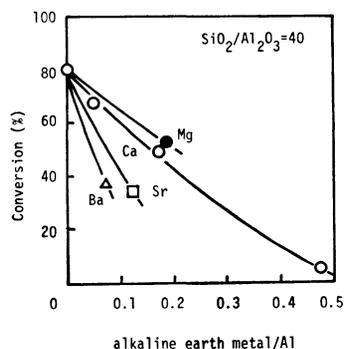
Reaction conditions : $P=40 \text{ kg/cm}^2$, $T=573^\circ\text{C}$, $SV=5,000, 10,000, 20,000, 40,000 \text{ h}^{-1}$, $C_6H_6/H_2=3/97$

○ : CH_4 , ● : C_2H_6 , ● : C_3H_8 , ● : Toluene, ● : Xylene
 Fig. 3 Relationship between Conversion and Selectivity for Hydrocracking Products over H-ZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3=40$)



Reaction conditions : $P=40 \text{ kg/cm}^2$, $T=480^\circ\text{C}$ (A), 573°C (B), $SV=5,000, 10,000, 20,000, 40,000 \text{ h}^{-1}$, $C_6H_6/H_2=3/97$
 ○ : CH_4 , ● : C_2H_6 , ● : C_3H_8 , ● : Toluene, ● : Xylene

Fig. 4 Relationship between Conversion and Selectivity for Hydrocracking Products over H-M



Reaction conditions : $P=40 \text{ kg/cm}^2$, $T=573^\circ\text{C}$, $SV=5,000 \text{ h}^{-1}$, $C_6H_6/H_2=3/97$

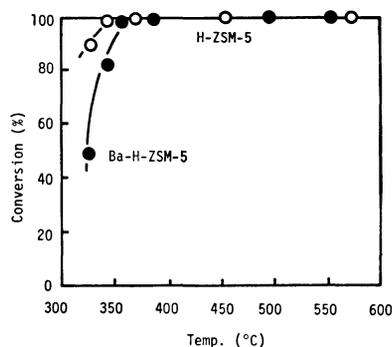
Fig. 5 Hydrocracking of Benzene over Various H-ZSM-5 Type Catalysts Modified with Alkaline Earth Metals

以上の結果より、適当な酸強度を有すれば固体酸単独でも水素化分解が進行することがわかった。

Fig. 2 には Fig. 1 において SiO_2/Al_2O_3 比を変えた H-ZSM-5 触媒を用いて 573°C で反応させたときの生成物分布を示す。分解生成物であるメタン、エタン、プロパンのほかにはベンゼンのアルキル化されたトルエン、キシレンも生成した。 SiO_2/Al_2O_3 比の減少に伴いメタン、エタンへの選択率は増加し、プロパン、トルエン、キシレンへの選択率は減少しており、生成物分布が SiO_2/Al_2O_3 比に依存しているかのようにみえる。しかし、Fig. 1 にも示したように SiO_2/Al_2O_3 比とともに転化率も変化しており、選択率の変化は転化率の変化のためとも考えられる。このことを明らかにするため、 SiO_2/Al_2O_3 比 40 の H-ZSM-5 触媒を用い $SV(5,000-40,000 \text{ h}^{-1})$ を変えた実験を行い、転化率に対する選択率の変化を検討した (Fig. 3)。転化率の増加に伴いメタン、エタンへの選択率は増加し、プロパン、トルエン、キシレンへの選択率は減少した。この関係は Fig. 2 の SiO_2/Al_2O_3 比と選択率の関係とよく一致した。このことは生成物分布は SiO_2/Al_2O_3 比ではなく主に

転化率によって決まることを示している。Fig. 4 には H-M 触媒を用いたときの転化率と選択率の関係を示す。Fig. 3 の H-ZSM-5 触媒の場合とはほぼ同様の傾向を示したが、プロパン選択率のみが異なる傾向を示した。細孔構造、酸性質等の違いのためと思われるが詳細については現段階では明らかではない。

ゼオライト合成時にアルカリ土類金属酢酸塩を添加し調製した各種アルカリ土類金属修飾 H-ZSM-5 型触媒によるベンゼンの水素化分解の結果を Fig. 5 に示す。水素化分解活性はアルカリ土類金属修飾により低下し、その効果の大きさは $Mg < Ca < Sr < Ba$ の順であった。この序列は、これらの触媒を用いてエチレンおよびプロピレンの水素化を行った場合の序列とよく一致し⁶⁾、水素化活性の小さい触媒ほど低転化率である。一方、これらのアルカリ土類金属修飾触媒による生成物分布は、同一転化率の H-ZSM-5 触媒の生成物分布とほぼ一致した。また、水素化活性の小さいこれらの触媒系では、反応温度約 300°C でベンゼンの水素化生成物であるシクロヘキサン (C_6



Reaction conditions : $P=40 \text{ kg/cm}^2$, $SV=5,000 \text{ h}^{-1}$, $C_6H_{12}/H_2=3/97$

H-ZSM-5 : $SiO_2/Al_2O_3=40$

Ba-H-ZSM-5 : $SiO_2/Al_2O_3=40$, $Ba/Al=0.075$

Fig. 6 Hydrocracking of Cyclohexane over H-ZSM-5 and Ba-modified H-ZSM-5 Type Catalysts

Table 2 Product Distribution for Hydrocracking of Cyclohexane^{a)}

| Catalyst | Cyclohexane Conv. (%) | Selectivity (C ₆ -%) | | | | | | | |
|-----------------------|-----------------------|---------------------------------|----------------|--------------------------|----------------|----------------|------|-----|-----|
| | | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₅ | B | T | X |
| H-ZSM-5 | 100 | 48.4 | 50.0 (0) | 0.3 (0) ^{d)} | 0 | 0 | 0.6 | 0.6 | 0.1 |
| Ba-H-ZSM-5 | 100 | 41.9 | 49.9 (0) | 3.9 (0) | 0.1 (0) | 0 | 1.8 | 1.9 | 0.5 |
| H-ZSM-5 ^{b)} | 58.7 | 11.4 | 30.5 (0.35) | 20.8 (0.80) | 7.5 (0.96) | 4.4 (0.47) | 16.0 | 7.5 | 1.9 |
| H-ZSM-5 ^{c)} | (95.4) ^{e)} | 45.8 | 46.8 (0) | 0.7 (0) | 0 | 0 | | 4.8 | 1.9 |

a) Reaction conditions : $P=40$ kg/cm², $T=573^\circ\text{C}$, $SV=5,000$ h⁻¹, $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{H}_2=3/97$

b) The reaction was carried out by using the mixed gas of C_6H_{12} and He instead of the mixed gas of C_6H_{12} and H_2 .

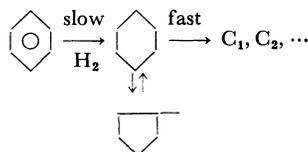
c) Hydrocracking of benzene was carried out.

d) Olefin fraction.

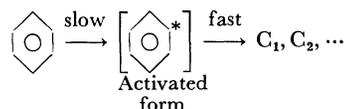
e) Benzene conversion.

H₁₂) とその骨格異性体であるメチルシクロペンタンが検出された。このことはベンゼンの水素化を経由して水素化分解が進行していることを示唆している。そこで、反応機構に関する知見を得るためにシクロヘキサンを出発原料として水素化分解を行った。触媒としては H-ZSM-5 と水素化活性の最も低い Ba 修飾 H-ZSM-5 型触媒 (Ba-H-ZSM-5) を用いた。その結果を Fig. 6 と Table 2 に示す。比較のため、Table 2 にはベンゼンの水素化分解の結果および C₆H₁₂ と H₂ の混合ガスの代わりに C₆H₁₂ と He の混合ガスを H-ZSM-5 触媒に導入した結果も併せて示す。反応温度 360°C 以下ではシクロヘキサンの転化率は H-ZSM-5 触媒の方が Ba-H-ZSM-5 触媒より高かった。これはベンゼンの水素化分解において、反応温度約 300°C で H-ZSM-5 触媒ではシクロヘキサンが検出されなかったのに対し、アルカリ土類金属で修飾した H-ZSM-5 型触媒で検出されたことと一致する。反応温度 360°C 以上ではシクロヘキサンの転化率はいずれも両触媒系で 100% を示した。このときの水素化分解生成物分布は両触媒系ともベンゼンの水素化分解生成物分布とよく一致した。また、C₆H₁₂ と He の混合ガスを H-ZSM-5 触媒に導入したときの生成物分布はオフレインの割合も高く水素化分解の場合と著しく異なった。

以上の結果から、次のようなスキームを考えた。



シリカ担持鉄触媒においては以下のようなスキームも考えられているが⁷⁾,



著者らのゼオライト触媒ではベンゼンの水素化生成物であるシクロヘキサンが検出されたことおよびゼオライト触媒中に含まれる鉄量が 0.01 wt% 以下と少ないことから、このスキームの可能性は少ないと考えている。

ところで、Minachev らもモルデナイト触媒を用い芳香族 (ベンゼン、トルエン、キシレン) の水素化を行っている。⁸⁾ しかし、H型触媒より Na, Mg, Ca でイオン交換した触媒の方が水素化活性が高く著者らの結果と異なっている。これは活性点が著者らの場合 (酸点) と異なるためと思われる。

なお、この結果は、通商産業省工業技術院大型プロジェクト「シーワン化学」の研究成果である。

References

- 1) Sano, T., Hagiwara, H., Okabe, K., Takaya, H., Okado, H., Saito, K., *Sekiyu Gakkaishi*, **29**, 89 (1986).
- 2) U. S. Patent 3,702,886 (1976).
- 3) U. S. Patent 4,086,186 (1978).
- 4) Meier, W. M., Olson, D. H., Atlas of Zeolite Structure-Types, Structure Commission IZA, (1978).
Jacobs, P. A., *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **24**, 415 (1982).
- 5) Minachev, kh., Garanin, V., Isakova, T., Kharlamov, V., Bogomolov, V., *Advan. Chem. Ser.*, **102**, 441 (1971).
- 6) Sano, T., Okabe, K., Shoji, H., Saito, K., Yasumoto, Y., Hagiwara, H., Takaya, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 3371 (1985).
- 7) Tamhankar, S. S., Tsuchiya, K., Riggs, J. B., *Appl. Catal.*, **16**, 103 (1985).
- 8) Minachev, kh., Garanin, V., Kharlamov, V., Isakova, T., *Kinetika i Kataliz*, **13**, 1101 (1972).

Summary

Hydrocracking of Benzene over Various Zeolite Catalysts

Tsuneji SANO^{†1)}, Hiroshi SHOJI^{†2)}, Kiyomi OKABE^{†1)}, Kenji SAITO^{†2)}
 Hiroyuki HAGIWARA^{†1)}, Tadasuke HOSOYA^{†1)}, and Haruo TAKAYA^{†1)}

^{†1)} Catalysis Division, National Chemical Laboratory for Industry,
 1-1, Higashi, Yatabe-cho, Tsukuba-gun, Ibaraki 305

^{†2)} Maruzen Petrochemical Co. Ltd., Hatchobori, Cho-ku, Tokyo 104

Hydrocracking of benzene was investigated over various zeolites. The reaction was carried out at 300~600°C under 40 kg/cm², using a high pressure fixed bed system. As shown in **Fig. 1**, the catalytic activity was dependent on both the kind of zeolite and SiO₂/Al₂O₃ ratio in the used zeolite. H-mordenite(H-M) and H-ZSM-5 showed high activity. In case of H-ZSM-5, the catalytic activity decreased with increase in SiO₂/Al₂O₃ ratio. However, H-Y, H-ZSM-34 and silica-alumina showed very low activity. In order to investigate the effect of impurities contained in the zeolite, the zeolites were carefully analyzed by X-ray fluorescence spectrometry and inductively coupled argon plasma emission spectrometry. Only a trace amount of Fe was detected in the zeolite (**Table 1**). The other metals were far below the detection limit of the inductively coupled argon plasma emission spectroscopy (Shimadzu ICPS-50). From these results, it was concluded that the hydrocracking of benzene takes place on the acidic sites of the zeolite. **Figure 2** shows the product distribution resulting from the hydrocracking of benzene over various H-ZSM-5 plotted against SiO₂/Al₂O₃ ratio.

Figures 3 and **4** show the relationship between conversion and selectivity for the hydrocracking products over H-ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃=40) and H-M. These results suggest that the product distribution is dependent not on SiO₂/Al₂O₃ ratio but on conversion. **Figure 5** shows the results of the hydrocracking of benzene over various H-ZSM-5 type catalysts modified with alkaline earth metals. The catalytic activity decreased in the following order: H-ZSM-5 > Mg-H-ZSM-5 > Ca-H-ZSM-5 > Sr-H-ZSM-5 > Ba-H-ZSM-5. The product distribution on these catalysts was similar to that over H-ZSM-5 at the same conversion. Moreover, cyclohexane and methylcyclopentane were detected in the effluent gas when the reaction temperature was about 300°C. In order to clarify the reaction scheme, the hydrocracking of cyclohexane was carried out by using H-ZSM-5 and Ba-H-ZSM-5 (**Fig. 6** and **Table 2**). The product distribution on these catalysts was similar to that resulting from the hydrocracking of benzene over H-ZSM-5. Based on the results obtained, the plausible reaction scheme was proposed.

Keywords

Benzene, Cyclohexane, Hydrocracking, Zeolite