

## Development of Desulfurization Techniques of Methyl-naphthalene



鈴木 利英  
Toshihide Suzuki

ハイテック研究所 化学  
研究センター 主任研  
究員(課長)



田中 信  
Shin Tanaka

ハイテック研究所 化学  
研究センター 主任研  
究員(課長補)



佐藤 信之  
Nobuyuki Sato

ハイテック研究所 化学  
研究センター 主任研  
究員(掛長)



高木 嘉則  
Yoshinori Takagi

ハイテック研究所 化学  
研究センター



原岡 卓司  
Takashi Haraoka

ハイテック研究所 化学  
研究センター



松浦 明德  
Akinori Matsuura

ハイテック研究所 化学  
研究センター長(部  
長)・工博

### 1 緒 言

当社化学事業部では、コールタール製品を製造販売してきたが、いっそうの事業拡大を図るために、吸収油中の有用成分の分離回収および精製による高純度有用成分の製品化を推進している。インドール、キノリン、イソキノリン、キナルジン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、アセナフテンなどがその対象である。このうち、1988年にインドール、キノリン、イソキノリン、粗メチルナフタレンの製造設備を稼働させた<sup>1)</sup>。その後、2-メチルナフタレンの需要が拡大してきたため、粗メチルナフタレンを精製し高純度の2-メチルナフタレンを製造するプロセスの開発に着手し、1990年末にセミコマercialプラントを完成させた。稼働中のプロセスの概略を Fig. 1 に、吸収油の組成の一例を Table 1 に示す。

粗メチルナフタレンには約 7 000 ppm の硫黄分 (S分) が含まれている。主な S 化合物はメチルベンゾチオフェンで、メチル基の位置により 6 種類の異性体が存在する。粗メチルナフタレンから高純

### 要旨

川崎製鉄が開発したコールタール蒸留によって得られる吸収油に含まれる 2-メチルナフタレンを分離精製する商業化プロセスは、有機塩基類の分離、インドールの重合分離、硫黄化合物の分離、精製蒸留の各工程からなる。本報では、メチルベンゾチオフェンなどの硫黄化合物の分離法として、水素化脱硫法およびスルホン化-ホルマリン縮合法についての基礎実験結果を述べ、両者の特徴を明らかにした。水素化脱硫の場合の支配因子は反応温度と圧力であり、スルホン化-ホルマリン縮合法では原料に対する硫酸およびホルマリンの比率と反応温度であることが明らかになった。どちらの方法でも高純度の 2-メチルナフタレンが得られた。

### Synopsis:

Kawasaki Steel's process to separate 2-methylnaphthalene contained in wash oil which is produced by distillation of coal tar consists of tar-base removal, indole removal, sulfur-compound removal, and distillation. As separation techniques of sulfur compounds such as methylbenzothiophenes, hydrodesulfurization and sulphonation-condensation are investigated and main factors affecting desulfurization are obtained. Main factors in hydrodesulfurization are the reaction temperature and pressure, and those in sulphonation-condensation are sulfuric acid/crude-methylnaphthalene, formaline/crude-methylnaphthalene, and the reaction temperature.

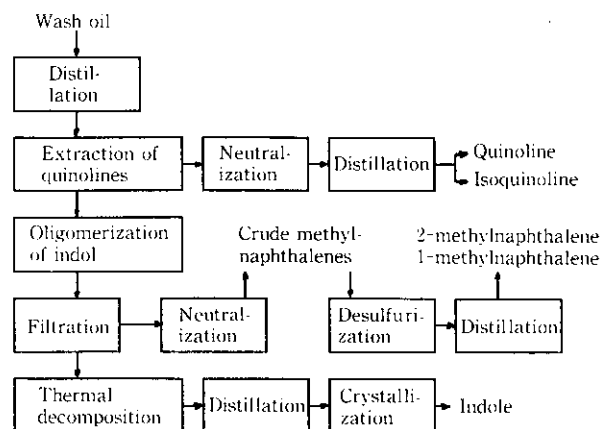


Fig. 1 Schematic flow of the wash oil separation process

度の 2-メチルナフタレンを製造するには、メチルベンゾチオフェンの分離が不可欠である。しかし、メチルベンゾチオフェンはメチルナフタレンと沸点および融点が近く、通常の蒸留および晶析による方法では分離が困難である。

粗メチルナフタレンの脱硫に関する特許としては、(1) 溶融晶析

\* 平成 3 年 12 月 18 日原稿受付

Table 1 An example of wash oil composition

Component	Content (%)
Naphthalene	10.3
Quinoline	5.2
2-methylnaphthalene	36.4
Methylbenzothiophenes	1.6
Isoquinoline	2.2
1-methylnaphthalene	14.8
Indole	3.9
Diphenyl	8.7
Dimethylnaphthalenes	3.9
Acenaphthene	4.7
Others	8.3

法<sup>2)</sup>, (2) 金属ナトリウムを添加して加熱処理する方法<sup>3)</sup>, (3) 無水塩化アルミニウムを添加して重合させ除去する方法<sup>4)</sup>, (4) 多孔性吸着剤を用いて吸着除去する方法<sup>5)</sup>, および (5) モノエタノールアミンを添加して蒸留する方法<sup>6)</sup> が公開されている。これらの方法はそれぞれの長所を有するものの、十分な脱硫効果が得られないなどの理由あるいは経済性の観点から工業化が困難であった。また、類似化合物であるナフタレンの脱硫方法として工業的に実績のある水素化脱硫法およびスルホン化法<sup>7)</sup> では、それぞれ、水素化物が副生することおよび多量の廃酸処理が必要であることなどの問題点が指摘されている。

本報では、メチルナフタレン留分中のメチルベンゾチオフェンの除去に関して、水素化脱硫法およびスルホン化-ホルマリン縮合法を適用した脱硫技術の基礎実験結果について報告する。

## 2 水素化脱硫法

### 2.1 特徴

水素化脱硫法は石油精製などの分野で広く用いられている脱硫方法である。当社でも粗ナフタレン留分の脱硫に採用されている。水素化脱硫法では、主要成分までが一部水素化されることは避けられない。燃料油の脱硫の場合には副生した水素化物が混入してもあまり問題にならないが、高純度の化学原料を製造する場合には水素化物が副生しないことが望ましい。当社のナフタレン脱硫の場合には数%のテトラリンが副生するが、スクリュウプレスによって圧搾除去することにより精製ナフタレンを製造している<sup>8)</sup>。蒸留でも分離可能であるが高段数の蒸留塔を用い高還流下に行う必要がある。

しかし、メチルナフタレンの場合には、メチルナフタレンとその核水素化物であるメチルテトラリンの沸点差または融点差がナフタレンとテトラリンの沸点差または融点差に比べて小さいので、分離精製がより困難である。したがって、水素化脱硫法をメチルナフタレンに適用するにはメチルテトラリンの副生を抑制する脱硫プロセスの開発が必要である。

### 2.2 脱硫率と核水素化率

市販の水素化脱硫触媒 (Mo-Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を用いた場合、Fig. 1 に示したプロセスで製造された粗メチルナフタレンに対して脱硫反応速度およびメチルナフタレンの核水素化速度は、それぞれ (1) 式および (2) 式で実験的に表された。

$$-\ln(S/S_0) = k_1 P_T^{0.2} \text{GHSV}^{0.9} \text{LHSV}^{-1.1} \dots \dots \dots (1)$$

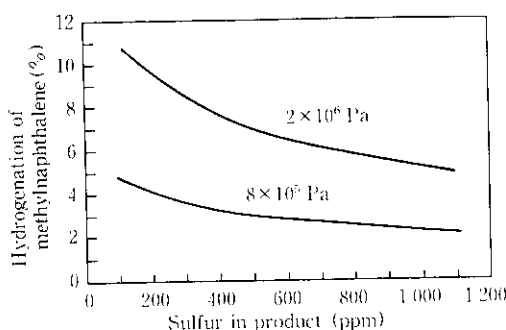


Fig. 2 Effect of pressure on sulfur content and hydrogenation of methylnaphthalene

$$-\ln(MN/MN_0) = k_2 P_T^{1.3} \text{GHSV}^{1.1} \text{LHSV}^{-1.5} \dots \dots \dots (2)$$

S, S<sub>0</sub>: 硫黄濃度, 硫黄濃度の初期値 (ppm)

MN, MN<sub>0</sub>: メチルナフタレン濃度, 初期値 (mol %)

k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>: 脱硫反応と核水素化反応の反応速度定数 (Pa<sup>-1</sup>)

P<sub>T</sub>: 反応圧力 (Pa)

GHSV, LHSV: 触媒体積あたりの水素および原料油の流量 (h<sup>-1</sup>)

(1), (2) 式から [脱硫率/核水素化率] の比率を高くするには、反応条件としては反応圧力を低くし、LHSV を高くした方が有利であり、GHSV の効果は小さいことが知れる。Fig. 2 は脱硫率 (残存 S 分) と核水素化率におよぼす圧力の効果についての結果である。各反応温度を変化させた実験からは、反応温度が低い方が [脱硫率/核水素化率] が高いことが分かった。

[脱硫率/核水素化率] を高くするには、反応圧力を低くし、LHSV を高くし、反応温度を低くすることが有利であることが分かったが、これらはいずれも反応速度または反応率を低下させる効果をおよぼしている。したがって、これらの条件すべてを満たしかつ残存 S 濃度を所定値以下にするには困難である場合もある。Fig. 2 で残存 S 分を 1000 ppm とした場合、2 × 10<sup>6</sup> Pa では核水素化率 5.5% であるのに対し 8 × 10<sup>5</sup> Pa では 2.5% と約 1/2 である。しかし、残存 S 分を 1000 ppm にするには、2 × 10<sup>6</sup> Pa では 290°C の反応温度でよいのに対し、8 × 10<sup>5</sup> Pa では 340°C の反応温度が必要であった。

また、式 (1) および (2) の各反応因子に対する次数は、原料の粗メチルナフタレンの組成や、触媒によって異なることが分かった。これは、粗メチルナフタレン中に種々の反応阻害物質が含まれていることなどによると推定される。したがって、[脱硫率/核水素化率] を高くするには原料、触媒、反応条件の最適組合せを求める必要がある。

### 2.3 触媒寿命

[脱硫率/核水素化率] を一つの指標として、多くの脱硫触媒および反応条件を評価した。その際に、LHSV が 2 h<sup>-1</sup> 以上、触媒寿命が 8000 h 以上を目標とした。[脱硫率/核水素化率] を高くするには反応圧力を低くすることが有利であるが、反応圧力が低いほど触媒寿命が短くなることや、触媒活性を向上させるために反応温度を高くした場合には、同時に圧力を高くしないと触媒の劣化が促進されることなどが明らかになった。

### 2.4 脱硫油の精製

水素化脱硫後の粗メチルナフタレンに残存する H<sub>2</sub>S, アルキルベ

ンゼン類, メチルтетラリンを蒸留などで除去し, さらに精留すると純度 98% 以上の 2-メチルナフタレンが得られた。

### 3 スルホン化-ホルマリン縮合法

#### 3.1 スルホン化法とスルホン化-ホルマリン縮合法の比較

スルホン化による脱硫は多量の廃酸が生じるため, 濃硫酸使用量を少なくしてスルホン化し, その後にホルマリンで縮合する脱硫方法が考案された<sup>9)</sup>。まずメチルナフタレンに対する両方法の脱硫能力の差を把握するため, 市販の 2-メチルナフタレン (S分 7540 ppm) を用いて, 比較実験を行った。

95% 濃硫酸をメチルベンゾチオフェン含量に対し 8.7 倍モル使用したところ, S分は 1270 ppm に低下した。また, 濃硫酸を 0.8 倍モル用いた後, 37% ホルマリンを 2.3 倍モル用いて縮合すると, S分が 740 ppm に低下した。

スルホン化-ホルマリン縮合法は, スルホン化法に比べ, 少ない濃硫酸使用量で高い脱硫率が得られることがわかり, さらに 3.2 で詳細に検討を加えた。Fig. 3 に, このプロセスのフローを示す。

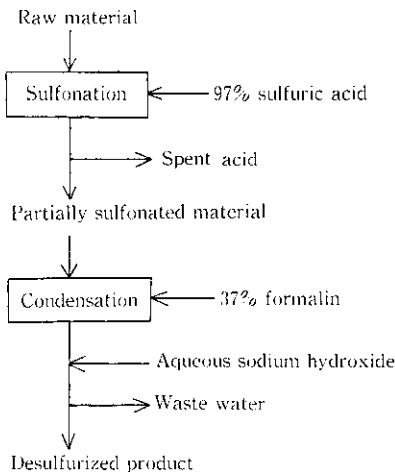


Fig. 3 Schematic flow of sulfonation-condensation process

#### 3.2 スルホン化-ホルマリン縮合法におけるスルホン化工程の検討

スルホン化-ホルマリン縮合法において, 脱硫を主に担っているのは, ホルマリン縮合工程である。スルホン化工程は使用する濃硫酸量を低減しているため, 脱硫はわずかになされているにすぎない。それよりもむしろ次工程の縮合用触媒 (メチルナフタレンスルホン酸など) を生成し, メチルナフタレン含有油中に分散させる働きがある。Fig. 4 に示すように, ホルマリン縮合反応では, スルホン酸濃度が高くなると, 脱硫が促進される。つまり, スルホン化工程では, 効率的に芳香族スルホン酸を製造しなければならない。

スルホン化反応は, 反応温度および濃硫酸使用量の影響を受ける。反応温度を上げるか濃硫酸使用量を増すと, スルホン酸の生成量が多くなる。ホルマリン縮合で脱硫率を 80% 以上に高めようとするならば, 反応温度は 60°C 以上, 濃硫酸使用量は原料に対し 5 wt% 以上が好ましい。

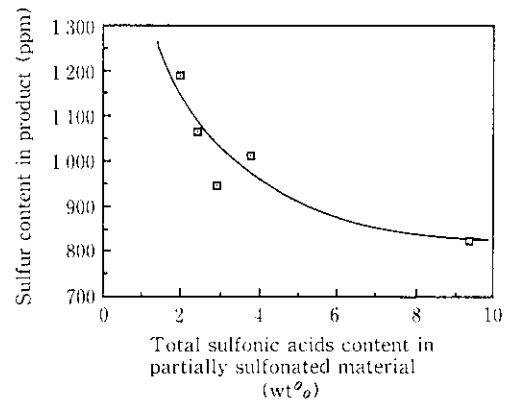


Fig. 4 Effect of total sulfonic acids content in partially sulfonated material on sulfur content in product

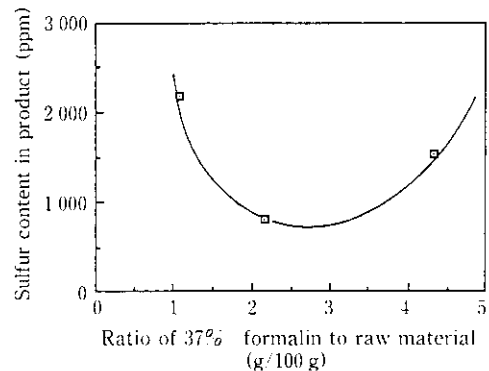


Fig. 5 Effect of ratio of 37% formalin to raw material on sulfur content in product

#### 3.3 スルホン化-ホルマリン縮合法におけるホルマリン縮合工程の検討

ホルマリン縮合反応は, スルホン酸濃度のほかに, 反応温度とホルマリン使用量の影響を受ける。反応温度は 70~90°C の範囲内が好ましい。70°C 以下では反応速度が小さく, 90°C 以上では黒色沈澱の生成が認められた。また, Fig. 5 に示すように, ホルマリン使用量には最適値が存在し, 原料に対し 2 wt% 程度が好ましい。これは, ホルマリン使用量が少ない場合には, ホルムアルデヒド濃度が低いため縮合反応が進まず, 逆に多い場合には, 水の影響により縮合反応が阻害されるためと推察される。

#### 3.4 流通管式循環反応装置への適用

大量にメチルナフタレン油を脱硫する場合, 反応器は連続式が好ましい。スルホン化-ホルマリン縮合法は三つの反応から成り立っているが, そのいずれもが液液不均一反応である。これらの点を考慮して, このプロセス用の反応器として流通管式循環反応器を検討した。実験は, スタティックミキサーと反応温度制御用コンデンサーと循環ポンプからなる密閉系の管式反応器で行った。

本報告では, 代表例としてスルホン化反応への適用実験結果について述べる。Fig. 6 に, 管内レイノルズ数 ( $Re$ ) を変化した場合の反応時間と硫酸基準の反応率との関係を示す。 $Re$  数が 500~3000 の範囲では, 反応率は  $Re$  数に依存せず, 反応時間も 10 分ではほぼ平衡に達している。比較的小さい  $Re$  数で液滴の十分な分散が得られていると推察され, この型の反応器をスルホン化反応に適用するのに問題はない。

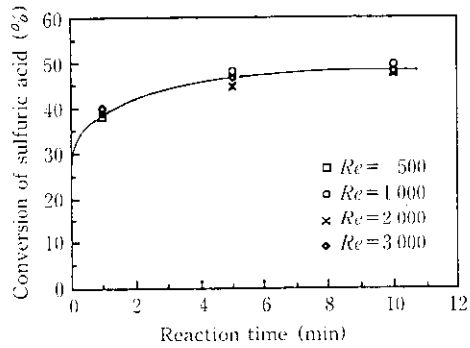


Fig. 6 Results of sulfonation in a tubular circulation reactor

#### 4 結 言

メチルナフタレンの脱硫方法として、水素化脱硫法とスルホン化-ホルマリン縮合法の二つの方法を検討した。いずれの方法を採用してもユーザーの品質基準を満足する製品が得られた。上述の2種の脱硫方法の基礎実験結果から水素化脱硫の場合の支配因子は反応圧力と反応温度であり、スルホン化-ホルマリン縮合法では原料に対する硫酸およびホルマリンの比率と反応温度であることが明らかになった。

#### 参 考 文 献

- 1) 松浦明徳, 田中 信, 堀田次男, 佐藤信之, 永岡義久, 西村 治: 川崎製鉄技報, **21** (1990) 4, 346-348
- 2) 新日鉄化学㈱: 特開昭 57-95923
- 3) 住金化工㈱: 特開昭 62-220586
- 4) 住金化工㈱: 特開昭 62-230735, 230736, 230737
- 5) 旭化成工業㈱: 特開昭 59-88432
- 6) 住金化工㈱: 特開昭 62-153232, 153233
- 7) 「芳香族及びタール工業ハンドブック」, (1978), 77, [日本芳香族工業会]
- 8) 川崎製鉄㈱: 特開昭 53-119856
- 9) American Cyanamid Co.: U. S. Patent 2 955 144