



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	流動觸媒に関する研究 : 第1報. 懸垂觸媒によるブテンの重合に就いて
Author(s)	大塚, 博; Ohtsuka, Hiroshi; 青村, 和夫 他
Citation	北海道大學工學部彙報, 5, 213-229
Issue Date	1951-11-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40466
Type	departmental bulletin paper
File Information	5_213-229.pdf



流動觸媒に関する研究

(第 1 報)

懸垂觸媒によるブテンの重合に就いて

大 塚 博

青 村 和 夫

(昭和25年10月30日)

Studies on Fluid Catalysts. I.

Polymerization of Butene with "Suspended" Catalyst.

Hiroshi OHTSUKA

Kazuo AOMURA

Abstract

Many works have been made on the "Fluid Catalyst" in recent years. Though its industrial application is now limited to a few reactions, such as catalytic cracking of petroleum etc., it seems to have a promising future in the field of catalytic industry.

Solid catalysts may be fluidized in vapor phase reactants, in liquid phase reactants and in inert liquid media.

In this report, the authors studied on the polymerization of butene in the presence of solid phosphoric acid powder suspended in molten paraffin medium.

The paraffin, carrying catalyst powder, was contained in an U-shaped reaction tube immersed in an oil bath and equipped with an agitator. By means of mechanical agitation good suspension of the catalyst powder in paraffin medium was achieved independently of gas velocity.

Sample butene was introduced into the reactor at ordinary pressure and polymerized at 150°C. The unreacted gas was circulated after separating condensed oil.

Effects of space velocity, catalyst-medium ratio and fineness of catalyst powder were investigated and discussed. Experimental results were also compared with those in the case of the fixed catalyst.

Our experimental results may be summarized as follows:

1. Optimum conditions for the polymerization of butene with the "suspended" catalyst were as following:

Catalyst/medium ratio: 1/3: 1

Space velocity: 600

2. The smaller was the catalyst particle, the better was the results, both in the case of "suspended" and "fixed" catalysts.
3. The suspended catalyst method surpassed the fixed catalyst method in conversion rate, polymer yield and especially in space time yield, when applied to vapor phase polymerization of butene. In the former process, for space velocity of 275 space time yield of 61.1 was obtained, while in the latter, space time yield was only 26.6 even for space velocity of 140.

(Chemical Engineering Laboratory,
Faculty of Engineering, Hokkaido University)

目 次

§ 1. 緒 論	214
§ 2. 觸媒の流動化に就いて	215
§ 3. 実験試料	216
§ 4. 実験装置及び実験方法	216
§ 5. 媒體, 觸媒比の影響	218
§ 6. 空間速度の影響	219
§ 7. 觸媒粒子の大きさに就いて	222
§ 8. 充填觸媒の場合の觸媒粒子の大きさの影響	223
§ 9. 充填觸媒と流動觸媒との比較	224
§ 10. 流動觸媒の場合の循環過程に於ける反應の特性に就いて	226
§ 11. 生成重合油	227
§ 12. 總 括	228

§ 1. 緒 論

流動觸媒法とは所謂充填塔式による固定觸媒法に對して觸媒を細い粉末にして反應成分中に浮遊懸濁させ乍ら反應を行はせるといふ方法で、もともとこれはウィンクラー發生爐に既に採用されていた方法を反應粉體でなく觸媒に利用されて熱工學的、反應工學的にその著しい特徴を見出されたものであるが、流動觸媒法の最大の利點と考へられる點は次の如きものである。

1. 觸媒とガスとが充分且つ均一に攪拌されるため反應熱が移動されて部分的に蓄熱される様な事がなく溫度分布が均一である。Mickley氏⁽¹⁾の報告によつても流速 0.8~1.5ft/sec の流動層では層内に殆んど溫度勾配はない。
2. 反應器壁による傳熱が非常に良く行はれ同氏の實驗によると氣體の傳熱係數 h の値が 1~4 B.t.u./hr.ft.².°F に比して反應器壁では 10~120 B.t.u./hr.ft.².°F である。従つて溫度調節に於いても極めて容易且つ正確である。
3. 觸媒粉體の流動により反應速度が大きくなる。それ故空間速度を極めて大にする事により Space Time Yield を向上させる事が出来る事はもともと觸媒反應の抵抗として考へられ

る觸媒表面に反應ガスの Film が出來てこれが觸媒本來の活性を低下させている事より考へて明らかであるが、流動觸媒の様に混流状態によつて使用されると觸媒表面の境界抵抗が減少され、觸媒の活性が充分に利用出來て反應速度が大になる事は當然豫想される事である。

4. 觸媒の取替に勞力を要せず、又追加も簡單に行はれる故連続操作が可能で運轉上多大の利益があり、特に觸媒の壽命の短い反應に於いては能率的である許りでなく反應室の構造も極めて簡單になる等の利點を有する。

以上の様に流動觸媒法は固定觸媒法に比して種々の利點を有するが、如何なる反應に於いて特にその利點が効果的であり、又此の方式を採用する事が出来るかは現在迄漸く工業化された二、三の反應を除いては未知數である。

抑々、此の流動觸媒法には次の3種の形式が考へられる。その1は反應ガス中に觸媒粉末を浮遊懸濁させ乍ら反應を行はしめる方法、その2は觸媒を不活性な媒體 (medium) 中に懸垂せしめて之に反應ガスを通ずる方法、その3は反應成分が液體で之に觸媒を懸垂させ乍ら循環させる方法である。

本研究は第2の形式、即ち觸媒を不活性なる媒體中に懸垂せしめて之に反應ガスを通ずる方法を検討したもので、反應の種類としてはブテンの重合反應を選択した。これは當研究室に於いて充填觸媒によるオレフィンの重合反應に関する詳細な研究が多年に亘つて行はれているので、流動觸媒による實驗結果を充填觸媒法の夫れと直ちに比較し得る利便がある爲である。後述する如く、ブテンの重合反應に於いては、流動觸媒法は充填觸媒を使用する氣相重合法に比して種々の特長を有する事が知られた。

§2. 觸媒の流動化に就いて

觸媒を流動状態におくための因子は極めて複雑で、反應管斷面積、長さ、ガス流速、觸媒の粒子徑、形狀係數、空間率、流體の密度、及び粘度等が考へられるが、これらの條件中での程度から流動化が始まるか、又、slugging や channelling を阻止するには如何なる條件が必要か、又、實際の流動化の程度は如何なるものであるかを究明する事は極めて重要且つ複雑な問題で之等に關して Leva⁽²⁾ 氏を始めとして Matheson,⁽³⁾ Morse,⁽⁴⁾ Weinstaub⁽⁵⁾ 氏等の基礎的諸研究がある。又、これ等とは別に與へられた反應條件と流動條件とを一致させねばならず、これが特に實驗室に於いて極めて小規模の實驗を行ふ場合に最も困難と考へられる點である。

即ち、ガラスの反應塔で普通の金屬觸媒を使用して良い流動状態を得る爲には 1ft/sec 以上の order の linear gas velocity を必要とする。又、その場合に反應管の徑が 2 inch 以下であつたなら必要以上の bridging が起り觸媒層全體が反應管の頂部迄持ち上げられる様な事になる。故に最小 2 inch の徑の反應管を使用するとすれば、前述の 1ft/sec の線速度を得るためには 1000 ft³/hr のガスを送入せねばならぬ。然し實際問題として實驗室に於いてこれだ

けのガス量を使用する事は至難であるのでより少いガス量で同様の流動化状態を起させる事を考へねばならない。それにはガス量, ガス流速とは無關係に攪拌機によつて流動状態を得る方法と前に述べた様な bridging や slugging を可及的防止出来る様な所謂 Baffle を使用する方法及が考へられる。

本研究に於ける如く, 液状媒體に觸媒を分散させた場合の完全混和に必要なガス量は前述の氣相の場合とは著しく異なるものと考へられるが, 試料ガスの吹込による攪拌だけでは充分な混和状態が得られない事が認められたので攪拌機を有する反應管を使用した。

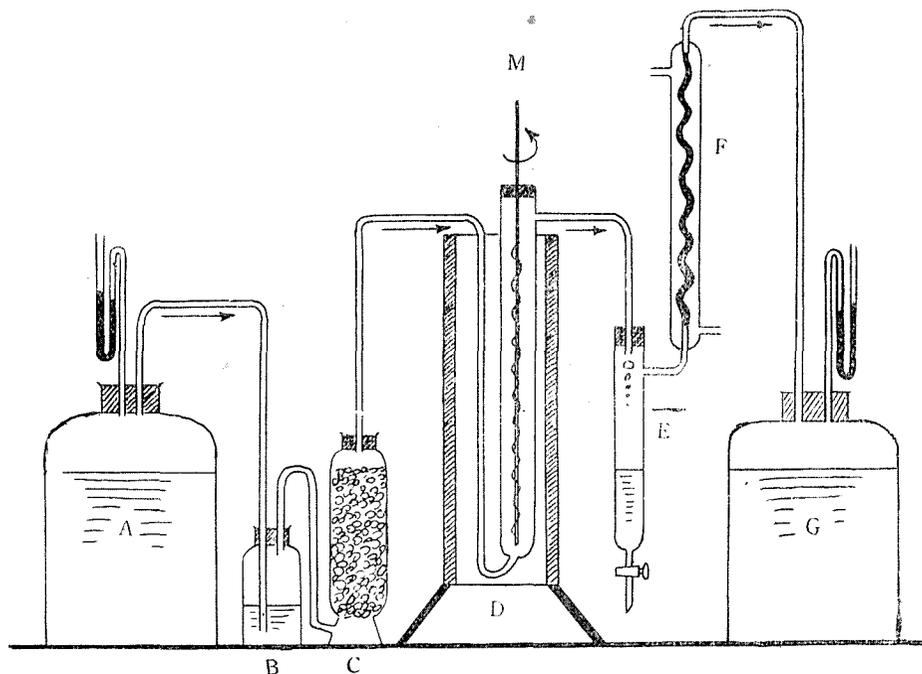
§ 3. 實驗試料

重合實驗の試料オレフィンとして使用したものはノルマルブタノールを固體燐酸觸媒によつて脱水して得られるブテンガスで主成分はノルマルブテンであるが燐酸觸媒の異性化能の結果, 約20%のイソブテンを含む。試料ガスの調製法並びに分析法に就いては既發表の著者等の報告⁽⁶⁾に詳述してある。

§ 4. 實驗装置及び實驗方法

(1) 實驗装置

本研究に使用した實驗装置は第1圖の通りである。



第1圖 實驗装置

即ち, Aは原料ブテン溜で之よりブテンガスは所要の流速で Bubbler B, 鹽化カル

シウム乾燥塔Cを経て油浴によつて所定の反応温度に加熱される反応塔Dに入る。反応塔は長さ約40cm、内径約2.5cmの鐵製管で反応塔を出たガス及び生成油は捕集瓶Eで生成油を捕集し、ガスは冷却器Fを経てガス溜Gに捕集される。尚、Mはモーターで攪拌機に直結し定速回轉を行ふ。

本實驗と比較するために行つた固體磷酸觸媒による充填觸媒法の装置は先に工學部紀要⁽⁷⁾に發表されたものと同様で、試料ガス溜を出たガスはBubbler、乾燥塔を経て電氣爐によつて加熱される長さ約50cm、内径約3.0cmのテックス製の反應管に入る。重合油は受器に捕集され未反應のガスはガス溜に回收される。

(2) 分析方法及び計算方法

ノルマルブテン及びイソブテンの分析法は前記報告に詳細に述べたので省略する。

試料ガスと未反應ガスとの純オレフィンに標準状態(N. T. P.)に換算してその差を反應オレフィンとし

$$\frac{\text{反應オレフィン容積}}{\text{試料オレフィン容積}} \times 100 = \text{反應率とする。}$$

又、此の場合の空間速度は觸媒のみの容積(媒體のパラフィンを含まない)により表はし Space Time Yield (S. T. Y.) は1時間に於ける觸媒100 c.c.に對する生成重合油のcc數により表はした。即ち、

$$\frac{\text{重合油得量 (c.c.)}}{\text{觸媒容積(c.c.)} \times \text{反應時間 (hr.)}} = \text{S. T. Y. とする。}$$

(3) 實驗方法

ブテンガスの重合反應に使用した觸媒は眞狩(北海道虻田郡)産の珪藻土に磷化學(富山縣)製の90%正磷酸を4倍量加へこれに珪藻土の重量の30%のグラファイトを加へて之を200°Cで8hrs 乾燥後300°Cで10hrs 熱處理を行つたもので所謂固體磷酸觸媒である。之を種々の大きさの細粉として使用した。ブテン重合の反應温度は150°C、1回のオレフィンガスは約20lであつた。

尚、觸媒に添加したグラファイトは充填觸媒の場合には強度を増すとか、成型し易いとか又傳熱が良いとかの種々の利點のある事が確認されている。然し、之が流動觸媒の場合に使用して如何なる得失があるかは未だ不明であるが兩者を比較する必要上添加したものである。

又、媒體に使用したパラフィン純白結晶状のものでその融點は54°Cである。又、流動法の場合には1回通過の反應率を或程度犠牲にしても空間速度を極めて大にして時間當りの收量を上げるため最初の反應率を大體50~70%に保つ程度の空間速度を採用し(充填觸媒の場合の10~20倍)未反應ガスを循環して通過させて Space Time Yield と共に反應率の向上も計り、全通過の場合の總括的空間速度を以て充填觸媒の場合と比較した。

§5. 媒體, 觸媒比の影響

上記の觸媒の 100 mesh 以上のものを媒體に對して $1/1$, $1/2$, $1/3$, $1/4$ 倍量使用し, 空間速度を 400, 600, 800 の種々の場合に就いて行つた實驗結果は次の如くである。

第 1 表 空間速度 400 の場合

媒 觸 媒 比	體 比	反 應 率 %	重 合 油 量 c. c.	重 合 油		S. T. Y.	總 括 的 空 間 速 度
				10 l 通過 フィン	オレ フィン c.c.		
1 : 1		87.4	42.9	20.5		28.6	150
1 : $1/2$		89.2	48.6	23.1		43.7	200
1 : $1/3$		93.5	42.4	22.1		44.6	215
1 : $1/4$		91.0	47.0	23.8		57.0	265

第 2 表 空間速度 600 の場合

媒 觸 媒 比	體 比	反 應 率 %	重 合 油 量 c. c.	重 合 油		S. T. Y.	總 括 的 空 間 速 度
				10 l 通過 フィン	オレ フィン c.c.		
1 : 1		77.5	23.4	14.7		23.4	190
1 : $1/2$		89.2	40.0	19.0		43.0	250
1 : $1/3$		93.0	49.6	25.2		61.1	275
1 : $1/4$		89.6	38.0	20.4		49.0	290

第 3 表 空間速度 800 の場合

媒 觸 媒 比	體 比	反 應 率 %	重 合 油 量 c. c.	重 合 油		S. T. Y.	總 括 的 空 間 速 度
				10 l 通過 フィン	オレ フィン c.c.		
1 : $1/2$		89.5	41.8	21.3		42.7	215
1 : $1/3$		90.5	36.6	19.7		55.4	235
1 : $1/4$		84.6	32.6	15.5		45.1	305

— 實驗結果に對する考察 —

以上の實驗結果より見て空間速度 400 の場合に於いては媒體に對して $1/2$ 重量の觸媒を使用した場合の反應率が最高値を示し, 10 l 通過オレフィンに對する重合油生成量は何れの場合に於いても殆んどその差が認められず, Space Time Yield は觸媒量が少い程高いといふ結果を示している。

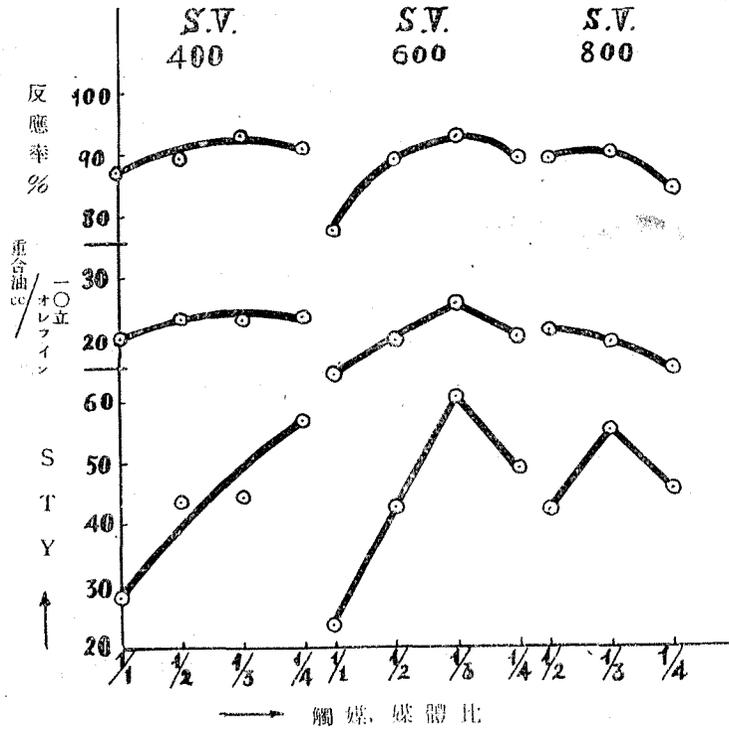
空間速度 600 の場合に於いては反應率, 重合油/10 l 通過オレフィン, Space Time Yield 共に 1 : $1/3$ の場合が極めて高い値を示し $1/2$ と $1/4$ とでは殆んど似た値を示しているが $1/4$ の方が稍好結果である。

空間速度 800 の場合の 1 : 1 は裝置の構成上 40 l/hr のガスを流す事は不可能なので $1/2$ ~ $1/4$

を實驗したが反應率, Space Time Yield 共殆の場合が好結果を示している。

要するに反應管の大きさ, 形狀に對して適當なる觸媒量があるべく, 又それに対して適當なる空間速度が存在する事は當然豫想される事であるが本實驗に使用せる如き反應管に於いては媒體, 觸媒比が1:1が適當であり此の事は或る程度反應管が異つても云われる事と思ふ。又, それに對する各空間速度の影響がある理であるがこれは次節に於いて述べる。

以上の結果を圖表に示すと第2圖の如くである。



第2圖 媒體, 觸媒比の影響

§6. 空間速度の影響

同様に觸媒の100 mesh 以上のものを使用して觸媒量を種々に變化させた場合の空間速度の影響に就いて實驗を行つた。その實驗結果は次表の通りである。

第4表 媒體, 觸媒比 1:1の場合

空間速度	反應率 %	重合油量 c.c.	重合油 10l 通過オレフィン c.c.	S. T. Y.	總括的 空間速度
400	87.4	42.9	20.5	28.6	150
600	77.5	23.4	14.7	23.4	190

第 5 表 媒體, 觸媒比 1:½の場合

空間速度	反應率 %	重合油量 c. c.	重合油	S. T. Y.	總括的 空間速度
			10l 通過オレ フィン c.c.		
400	89.2	48.6	23.1	43.7	200
600	89.2	40.0	19.0	43.0	250
800	89.5	41.8	21.3	42.7	215

第 6 表 媒體, 觸媒比 1:½の場合

空間速度	反應率 %	重合油量 c. c.	重合油	S. T. Y.	總括的 空間速度
			10l 通過オレ フィン c.c.		
400	93.5	42.4	22.1	44.6	215
600	93.0	49.6	26.2	61.1	275
800	90.5	36.6	19.7	55.4	295

第 7 表 媒體, 觸媒比 1:¼の場合

空間速度	反應率 %	重合油量 c. c.	重合油	S. T. Y.	總括的 空間速度
			10l 通過オレ フィン c.c.		
400	91.0	47.0	23.8	57.0	265
600	89.6	38.0	20.4	49.0	290
800	84.6	32.6	15.5	45.1	305

以上の結果を圖表に示すと第 3 圖の如くである。

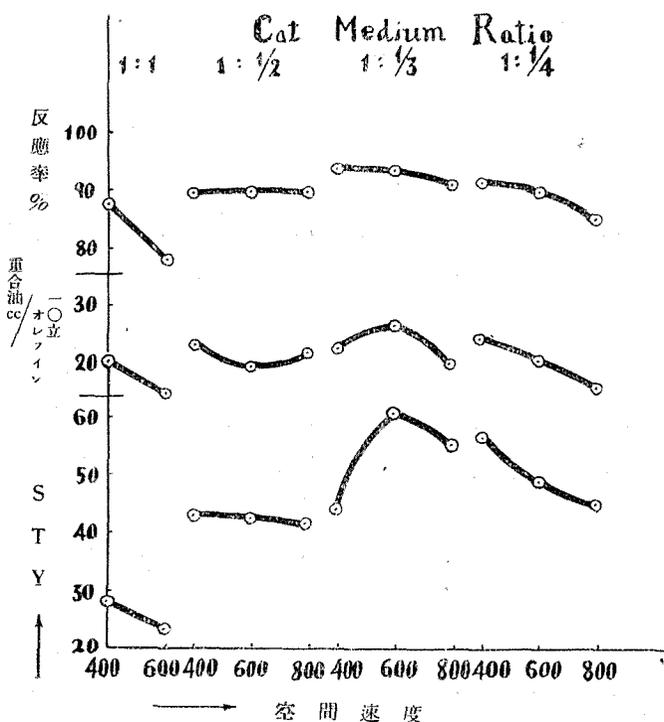
—實驗結果に對する考察—

第 3 圖に見られる様に, 媒體, 觸媒比 1:1 の場合に於いては反應率, 重合油/10l 通過オレフィン, Space Time Yield 共に空間速度の増大するに従つて低下する傾向にあり, 1:1 で空間速度 800 は前述の様に此の裝置に於いては不可能なので, ガスを垂し得る最大の流速 35 l/hr 即ち, 空間速度 700 について行つてみたが反應率, 重合油收量共に悪く, 特にこれ以上の流速の場合は重合油の捕集に關して外に考慮をほらふ必要があり, 寧ろ 1:1 の場合は空間速度 200, 即ち 10l/hr で行つた方が稍好結果である。

1:½ の場合には反應率, Space Time Yield 共に空間速度には余り影響はないが, 重合油/10l 通過オレフィン及び Space Time Yield は空間速度 400 の場合が極めて僅か好結果を示している。

1:¼ の場合には前節に於いて述べた如く, 1:1, 1:½ に比して一般に好結果であるが特に 600 の場合が反應率, Space Time Yield, 重合油/10l 通過オレフィン共に最高値を示している。

1:4 の場合には反応率、重合油/10l 通過オレフィン、Space Time Yield 共に 400 の場合が良好であるが 1:4 の場合には他の場合に比して同じ結果を得るのに反応時間が長くかゝる缺點がある。



第 3 圖 空間速度の影響

要するに、装置の大きさ、形状及びこれに附随する冷却器、受器等によりガスの流し得る最大と最小が存在するわけで之が 35l/hr より 5l/hr が大體實驗し得る範圍でありもう少し厳密に云へば 30l/hr ~ 10l/hr であるが、その範圍に於いて媒體の量は装置の容量によつて自ら定まる故、その定まつた媒體の量に對して使用し得る觸媒の量のみが問題となつてくるのであつて、これが各流速に對して反應率、重合油收量、又は時間を考慮に入れた重合油收量即ち Space Time Yield に各々特徴をもつて効いてくるのである。即ち、空間速度を著しく速くすれば反應率は幾分低下するが Space Time Yield は生成重合油の捕集を良く行へば向上し、空間速度を遅くすると反應率は向上するが Space Time Yield は著しく低下するといふ結果になるのであつて、以上の實驗結果からみて全體としては 1:3 の觸媒を使用して空間速度を 600 で行つた場合の結果が最も良く、これがこの装置に於けるこの反應の最適條件と思はれる。

以上の空間速度には、前述の如く、媒體として使用したパラフィンの容量は充填觸媒の場合との比較の都合上考へてはいないが然し實際に装置を設計するに當つては觸媒の容量と同様に當然考へるべきである。

又、空間速度の影響を觸媒粒子の大きさを種々に變化させて行つた實驗結果をみても殆んど同じ事がいへる。(未發表)

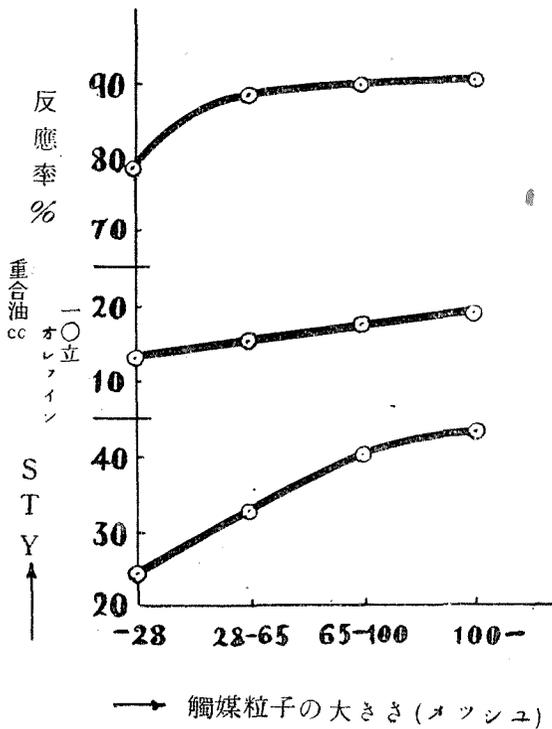
§7. 觸媒粒子の大きさに就いて

此の種の反應に限らず一般に觸媒反應に於いて觸媒粒の大きさの影響が著しい事は豫想される事であり反應速度式の導出に於いても觸媒表面の活性點はすべて一樣に反應に與るとしてゐるのであるが實際には觸媒表面の活性點も又内部の活性點も共に反應に與るのであり、此の場合に觸媒粒の表面の活性點と内部の活性點とでは反應に關與する程度の違ふ事は當然であるこれに關し近年のThiele⁽⁸⁾氏及び Hougen, Watson⁽⁹⁾氏等の研究によると觸媒粒が大きかつたり又觸媒表面が多孔性でないために反應速度が減少する補正項を考へているが、此の補正項は觸媒粒を球と考へた場合の有効直徑 (effective diameter), 觸媒の孔の hydraulic radius, その他の函數である故觸媒反應に於いては觸媒粒の大きさは當然考慮されねばならず特に流動觸媒反應に於いては流動化條件にも粒子の直徑及び形狀, 粒子の直徑と反應塔徑との比, 充填層の空間率 (Void) 等の因子がその上加はる故特に重要であるが、本節及び次節に於いては觸媒粒の大きさが反應率, 重合油收量, Space Time Yield にどの程度の影響を及ぼすかを實驗してみた。即ち、28メツシュより大なるもの、28~65メツシュ、65~100メツシュ及び100メツ

シュより小なるもの4種について空間速度600, 媒體, 觸媒比1:1/2の場合について行つた實驗結果を示すと第8表及び第4圖に示す通りである。

第8表 觸媒粒子の大きさの影響
(S. V. = 600, Cat. ratio = 1:1/2)

觸媒 メツシュ	反應率 %	重合油量 c. c.	重合油 10% 通過 オレフィン c. c.	S.T.Y.
- 28	78.5	25.4	13.1	24.3
28 - 65	88.6	30.6	14.6	32.6
65 - 100	89.0	34.2	17.0	40.0
100 -	89.2	40.0	19.0	43.0



第4圖 觸媒粒子の大きさの影響

第4圖, 第8表に示す様に觸媒粒の大きさは小さい程良く特に28メツシュ以上に於いては反應率, 重合油收量, Space Time Yield 共に著しく低下する。更に小さくする事により尙反應率等は上昇する事が豫想され此の場合には攪拌機によ

り流動状態を起している故 channeling 等の現象は粒徑を小にしたために起る様な事は考へられず、又、空間速度 400, 800, 媒體, 觸媒比 1:1, 1:1/2, 1:1/4 の場合も矢張り同じ傾向にある事が略々推察される。

§ 8. 充填觸媒の場合の觸媒粒子の大きさの影響

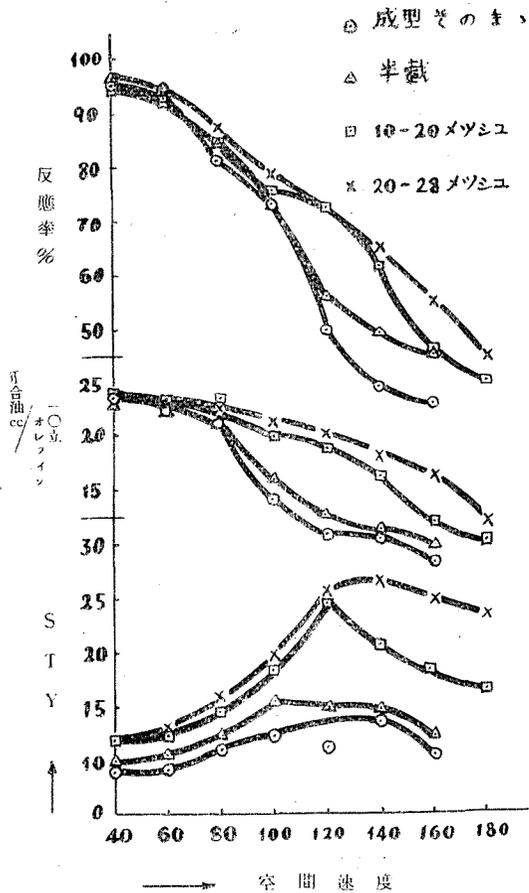
比較の爲、充填觸媒を使用して普通の固定觸媒法により觸媒粒子の大きさを種々に變化させて、即ち、錠劑成型機により成型したもののそのまゝ（高さ 10 mm, 直徑 9 mm）,及びその半截 10~20メツシュ, 20~28メツシュの 4 種類の大きさの觸媒を使用して、空間速度 40 から 180迄の間に就いて行つた實驗結果を示すと第 9 表及び第 5 圖の通りである。

第 9 表 種々の大きさの充填觸媒による空間速度の影響

		空間速度	40	60	80	100	120	140	160	180
成型そのまゝ	反應率 %		95.0	92.2	81.0	73.0	49.5	38.6	36.0	—
	重合油/10 ^l 通過 オレフィン c.c.		23.8	22.1	21.2	14.0	10.8	10.3	8.3	—
	S. T. Y.		9.0	9.2	11.2	12.5	11.2	12.7	10.4	—
半截	反應率 %		96.2	93.4	84.0	73.2	55.0	48.5	45.0	—
	重合油/10 ^l 通過 オレフィン c.c.		22.7	22.5	21.5	15.6	12.4	10.9	9.6	—
	S. T. Y.		10.0	10.2	12.0	15.2	14.8	14.6	12.3	—
10 20 メ ツ シュ	反應率 %		93.4	91.0	80.9	75.2	72.0	61.5	46.5	40.0
	重合油/10 ^l 通過 オレフィン c.c.		24.2	23.4	23.5	19.5	18.7	16.1	11.8	10.2
	S. T. Y.		12.0	12.3	14.5	18.2	24.5	20.6	18.4	16.4
20 28 メ ツ シュ	反應率 %		93.6	92.1	86.3	78.0	72.2	64.5	53.2	44.7
	重合油/10 ^l 通過 オレフィン c.c.		23.9	23.1	22.5	20.3	19.7	16.9	13.8	11.7
	S. T. Y.		11.8	12.0	15.6	19.0	24.8	26.0	24.6	23.2

—實驗結果に對する考察—

第 9 表, 第 5 圖に示す様に反應率, 重合油/10^l 通過オレフィン共に空間速度の増加に従つて減少する傾向が見られ、此の傾向は觸媒粒が大きくなる程著しい。又、Space Time Yield は成型そのまゝの場合は空間速度の増加と共に増して 100~140 の所で最高に達し、160 に至つて僅かに減少する。半截の場合は矢張り同様に順次増加して 100 で最高に達し、140 迄略等しく 160 に到つて稍減少する事は成型そのまゝの場合と良く似ている。10~20メツシュの場合は 120 で最高に達し、後急激に減少する。20~28メツシュの場合は 140 で最高に達するが 120~160 の間にそれ程急激な變化はみられない。



第5圖 種々の大きさの充填觸媒による空間速度の影響

を計れば反応率, 重合油/10ℓ オレフィンに於いても或程度的好結果が得られる事になるわけである。

§ 9. 充填觸媒と流動觸媒との比較

今、此の充填觸媒の場合を流動觸媒の場合と比較してみると(流動觸媒で未反應ガスを次の試料ガスとして循環させる場合、反應時間は循環させた場合の總計を取り、之によつて空間速度を表はして充填觸媒の場合と比較する事とする。) 第6圖に見られる如く反應率は充填觸媒の場合に於いては空間速度と共に減少して180に到つて約45%に達するが一方流動觸媒の場合には前に循環空間速度(以下單に空間速度と記す)160に於いて既に85%以上を示し、それより順次上昇して275で93%に達し300以上になると稍減少する。

重合油/10ℓ 通過オレフィンに於いては充填觸媒の場合には空間速度と共に減少する。即ち、空間速度60で23c.c., 空間速度が180になると10c.c.となるが、流動觸媒の場合には空間速度150(重合

全體として觸媒粒が小さい程反應率, 重合油/10ℓ 通過オレフィン, Space Time Yield 共に良く, そして反應率-空間速度, 重合油/10ℓ 通過オレフィン-空間速度曲線の變化の状態は觸媒粒の大きさに略比例して(即ち、觸媒粒の大きさの似た成型そのままと半截, 10~20メッシュと20~28メッシュの曲線は良く似た傾斜を示す)減少する傾向がみられる。

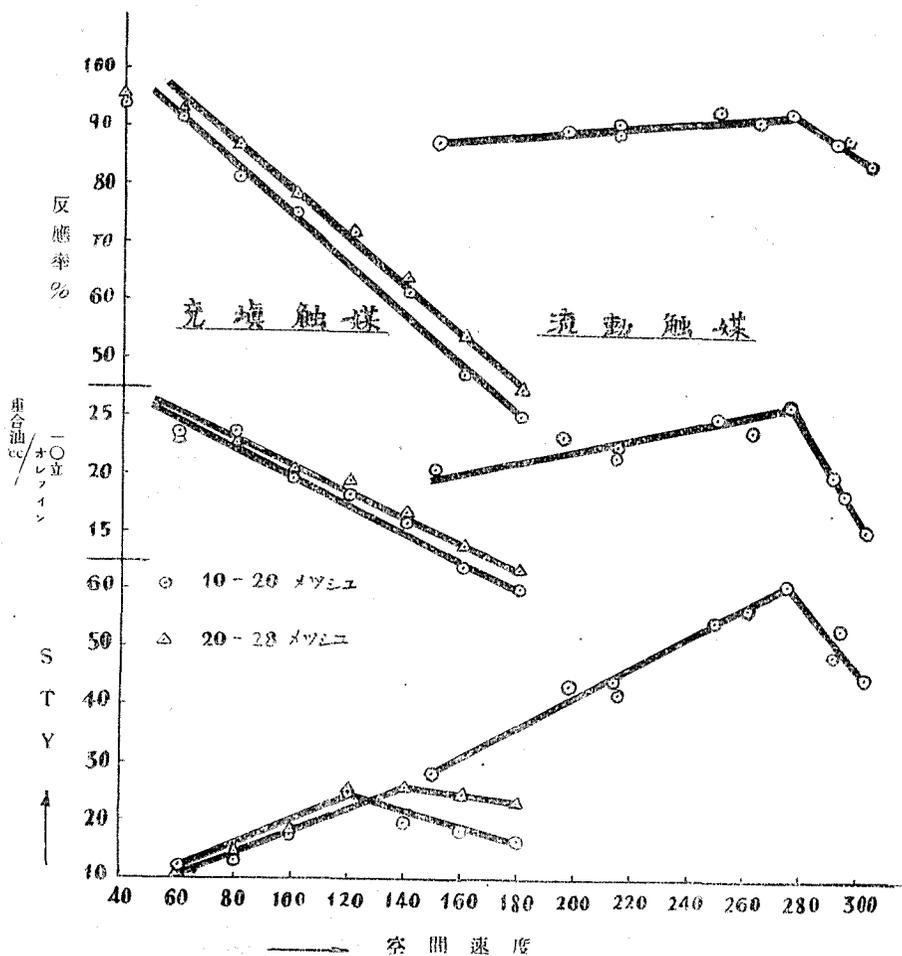
又, Space Time Yield は空間速度100~140の間に極大が存在し, 此の極大點が觸媒粒の小さくなる程右に(空間速度の大なる方向)ずれている事が分る。

之を要するに反應率, 重合油/10ℓ 通過オレフィン, Space Time Yield 共に充填觸媒として可能な限り觸媒粒は小さい程良く, 又, 空間速度の大なる程, 反應率, 重合油/10ℓ 通過オレフインは低下するが, Space Time Yield の極大が100~140の間に存在する故, 充填觸媒の場合に於いても未反應ガスの循環を考慮に入れ空間速度を相當大にして Space Time Yield の向上

油20c.c.)より順次上昇して空間速度275で26c.c.に達し、それより急に減少する。

又、Space Time Yieldは充填觸媒の場合と流動觸媒の場合とは著しい差があり充填觸媒の最高値と流動觸媒の最低値とが略々等しく、充填觸媒の場合は空間速度120内至140で最高値を示すが流動觸媒の場合は空間速度150の場合が最低値でそれより急激に上昇して重合油/107オレフィンの収量と同様に空間速度275で最高値に達し61.1を示している。

以上要するに、常圧気相重合反応に於いては總ての點に於いて流動觸媒の方が優れて居り、特にSpace Time Yieldは充填觸媒の場合は空間速度140で最高値26を示すに對し流動觸媒の場合は約2倍の275の空間速度に於いてさへもSpace Time Yield 61、即ち、充填觸媒の2.3倍を示す事は特に注目すべき點であると考へられる。



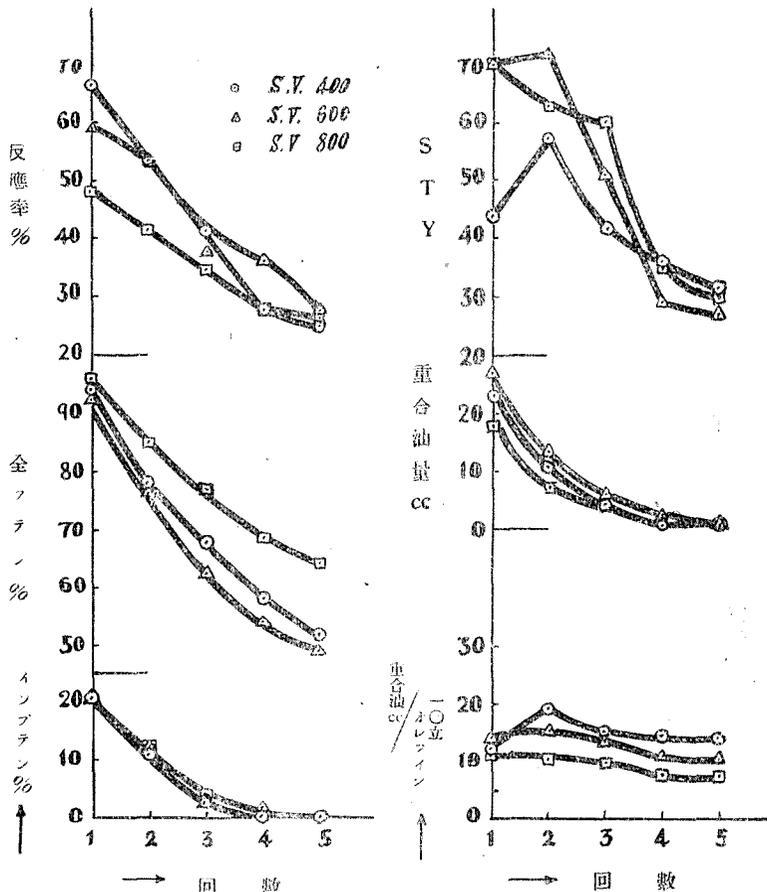
第 6 圖 充填觸媒と流動觸媒との比較

§ 10. 流動觸媒の場合の循環過程に於ける 反應の特性に就いて

流動觸媒の場合に於いては充填觸媒の場合に比して數倍から20倍の空間速度で反應を行はせて反應ガスを5段階位に循環させるのであるが、此の各段階の反應過程は夫々等しくなく、又、反應生成物の性質、例へば重合油の性状、イソブテンの反應度、Space Time Yield 等も一定ではない。

是等の關係を空間速度 400, 600, 800 で媒體比 $\frac{1}{2}$, 觸媒粒の大きさを 100 メッシュ以上一定の3種の反應に就いてみると第7圖の如くなる。

即ち、反應率は共に各段階毎に減少し、此の傾向は第1回目の反應率が良い程著しい。これは先づ反應し易いものから反應してしまふために反應し難いものが残つて反應率が低下すると考へられるが又全ブテン%も減少している故ブテンガスの稀薄なために會合する度合も減少して反應率が低下する事も一原因と考へられる。



第7圖 循環過程に於ける反應の特性

全ブテン%の減少は各回反應終了後の切替の際の空氣混入も考へられて嚴密な事は云へないが矢張り各段階毎に減少し、此の曲線の傾斜は反應率の夫と略々比例的である事は前に述べた通りである。

イソブテンの減少度は3種の反應に就いて略同じで1回通過により約 $\frac{1}{2}$ となり3回通過により殆んど零となる。これはイソブテンの重合はノルマルブテンの重合に比して容易であり、又、イソブテンとノルマルブテンとの共重合もノルマルブテンのみの重合より容易である點より考へて當然の事である。

Space Time Yield は2回目には却つて増加し3回目乃至4回目で急激に減少し此の値を略々持續する。1回目より2回目に却つて増加するのは生成重合油の媒體のパラフィン又は觸媒に溶解内至吸収によつて起るものと考へられ實際には重合油生成量は2回目と殆んど劣らないものと考へられる。

重合油生成量は反應ガスが順次減少する故勿論減少しブテンガスの減少と略々比例的なのは當然である。10%通過オレフィンに對して各回余り變化が見られないのは反應したブテンガスが大體オクテンとなつてゐるわけで2回目に僅か増加している原因は矢張りパラフィンへの吸収等であらう。

又、各段階の重合油の比重は極めて僅かではあるが徐々に上昇するが是は前に残つていたものが更に重合して出來た3重體及び4重體等が溜出してくるためと考へられる。

§11. 生成重合油

生成重合油の捕集に關して特に留意すべき事は空間速度が極めて大なるために(30V/hr)之の捕集裝置が1個の蛇管冷却器のみでは完全に捕集出來ない惧れがある。それで此の點に關して次の様な實驗を行つてみた。即ち、最初の蛇管冷却器の次に長さ約17cm、直徑2.5cmのガラス管の中に銅の切片を充填したものを食鹽と氷の寒劑によつて約 -5.0°C に冷却したものを付して實驗を行ひ、實驗終了後常溫に戻して液化されたブテンガスを追い出して重合油量を測定した。即ち、

第10表 第2冷却管で捕集された重合油

空間速度	觸媒粒	重合油量 c.c.	比重 (15/4)
600	100メッシュ以上	2.0	0.7134
800	100メッシュ以上	3.2	0.6923

第10表に示される様に第2冷却器によつて空間速度600の場合で2.0c.c., 800で3.2c.c.捕集されたが空間速度の大きい程捕集されなくて逃げる重合油も多い譯で何れにしても1個の蛇管冷却器のみでは充分でない。

又、重合油の著量がパラフィンに溶解したり或いは觸媒乃至その擔體に吸着されて捕集されていない事が前の第1回目通過の際の重合油が第2回目の夫れに比して少い點から考へて明らかなので實驗終了後反應塔全體の重量増を測定した所次の如き結果が得られた。

第II表 反應塔の重量増加

空間速度	ガス流速 (l/hr)	重量増加 (g)	換算容量 (c.c.)
400	20.0	0	0
	6.8	2.0	2.9
	5.0	2.5	3.6
600	30.0	0	0
	10.2	2.0	2.9
	7.5	2.5	3.6
800	20.0	0	0
	13.6	0	0
	10.0	2.5	3.6

即ち、第11表に示される様にガスの流速が13.6l/hr以上の場合に於いては反應塔の重量増加はみられないが10l/hr以下になると重量増加が認められ、流速が小になる程著しく最高3.6 c.c.に達している。つまりガスの流速が大となるとガスと共に重合油が飛び出してくるわけであり之によつて第2冷却器によつて捕集された分と反應塔に残つた分を合計すると相當量の重合油が捕集されていない事になるのであるが流速の小の時は1個の冷却器により捕集される代りに反應塔に残存する分が大となり、流速が大となると反應塔には残存しない代りに冷却器を十分にしないと捕集出来ないのであつて之の捕集に當つて冷却器の段數を増加する等の装置上の改良を加へる事によつて今迄の重合油收量は若干上廻る事になり更に好結果となるわけである。

又、生成重合油の蒸溜性狀は主成分が110~120°Cである事は充填觸媒の場合と同じであるが一般に初溜が相當低く全溜出量が約90%で損失が若干多いのは空間速度が相當速いためにブテン等の溶解に基くためと考へられる。又、比重は最低0.7011より最高0.7366で常に循環中に徐々に重くなり、又、空間速度の大なる程軽く、一般に充填觸媒の場合の生成重合油に比して初溜、乾點、比重等共に僅かに低いという結果になつている。

§ 12. 總 括

現在迄充填觸媒方式によつて行はれてきたブテンの重合反應をパラフィンを媒體とし、攪拌機によつて流動化を行はせる流動觸媒方式を採用して行つた。その結果

- (1) 媒體、觸媒比、空間速度、觸媒粒の大きさ等に就いて實驗した結果、媒體、觸媒比は1:1、空間速度は600、觸媒粒は小さい程良い事が分つた。
- (2) 又、充填觸媒法に於いても Space Time Yield を向上させる爲には空間速度の大なる方が良く此の場合にも充填觸媒として可能な限り觸媒を小にした方が好結果であるので此の結果と充填觸媒の結果とを比較した所第12表の様になつた。

即ち、反應率、重合油收量、Space Time Yield 共に流動觸媒の方が優れているが特に Space Time Yield は2倍の空間速度に於いてさへも2.3倍の收量を示した。

- (3) 流動觸媒法では未反應ガスを循環させるのであるが此の循環過程に於ける反應の特性に就いて検討した。
- (4) 空間速度が極めて大きいのと媒體を使用するために生成重合油が充分捕集出来ないのも此の點に關して實驗した結果相當量の重合油の捕集されていない事が分つた。即ち、第2冷

却管で捕集された重合油は 90% の試料オレフィンに対して最高 3.2c.c., 反応塔中に残つたものは 3.6c.c. であつた。

第 12 表

	空間速度		重合油 10l オレフィン	空間速度		空間速度
	反応率			S.T.Y.		
充填觸媒	60	180	60	180	60	140
	92%	45%	23cc	10cc	12.0	26.0
流動觸媒	—	275	—	275	—	275
	—	93%	—	26cc	—	61.1

(5) 生成重合油は充填觸媒の場合の夫れに比較して一般に初溜, 乾點, 比重等共に低い。

(昭和25年4月, 日本化学會第3年會で講演)

(尙, 本研究は文部省科學研究費によつて行つたものであり, 又實驗に際して助手高橋修君の助力を受けた。茲に深甚なる謝意を表する。)

引用文献

- 1) Mickley, Ind. Eng. Chem., 41, 1135, (1949)
- 2) Leva, Chem. Eng. Progress, 44, 511—20: 619—26: 707—16, (1948)
- 3) Matheson, Ind. Eng. Chem., 41, 1206, (1949)
- 4) Morse, Ind. Eng. Chem., 41, 1117, (1949)
- 5) Weinstaub, Ind. Eng. Chem., 41, 2801, (1949)
- 6) 大塚, 青村, 北海道大學工學部論報, No.2 (1949)
- 7) 大塚, 北海道大學工學部紀要, Vol.8, No.1 (1947), No.2 (1949)
- 8) Thiele, Ind. Eng. Chem., 31, 916, (1939)
- 9) Hougen, Watson, Ind. Eng. Chem., 35, 529, (1943)