



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	流動触媒に関する研究. 第2報 : ブタノールの脱水によるブテンの生成反応に於ける攪拌効果及び多段金網の影響に就いて
Author(s)	青村, 和夫; Aomura, Kazuo; 大塚, 博 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 17, 1-26
Issue Date	1957-12-20
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40621">https://hdl.handle.net/2115/40621</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	17_1-26.pdf



# 流動触媒に関する研究 (第2報)

ブタノールの脱水によるブテンの生成反応に於ける  
攪拌効果及び多段金網の影響に就いて

青 村 和 夫  
大 塚 博  
吉 田 稔

(昭和32年9月30日 受理)

## Studies on Fluid Catalysts II

Dehydration of Butanol with Fluidized Catalyst.

(Effects of the mechanical stirring and the multi-stage wire gauze.)

KAZUO AOMURA  
HIROSHI OHTSUKA  
MINORU YOSHIDA

### Abstract

Fluid catalyst processes have assumed a considerable importance in chemical industries, especially in the petroleum industry, since the last world war. Many works have been made on the fundamental chemical engineering studies of the fluidization of solid particles. However, their practical application are extremely limited, since their merits and demerits in the large scale application are not yet sufficiently discussed.

It is apparent that the flow rate necessary for the fluidization of catalysts powder and the flow rate required to proceed the reaction are quite independent each other.

Therefore, in the fluid catalyst method, the size of catalyst particles must be so arranged that the optimum gas flow rate for the reaction always falls in the range of gas velocities giving good fluidization. However, the devices for obtaining a catalyst of a uniform diameter, such as screening or pneumatic elutriation, are quite troublesome and expensive.

The catalytic dehydration of butanol with fluidized catalyst particles having a wide range of diameters was successfully performed in a reactor equipped with a mechanical agitator and a multi-stage wire gauze. The dehydration catalyst used was fine powdered bentonite.

In order to estimate the minimum fluidized velocity during the reaction proceeded, the fraction void in the bed and the shape factor of the catalyst were experimentally measured and computed.

The reaction apparatus used was an iron tube of  $1\frac{1}{4}$  inches i.d. and having the length of 90 cm. When it containing the catalyst particles of wide range diameters, it

was equipped with a mechanical agitator and a multi-stage wire gauze. By means of mechanical agitation, good fluidization of the catalyst powder was attained almost independently of the gas flow rate. The sample butanol vapor generated in the preheater was introduced in the reactor tube at ordinary pressure and was converted into butene by dehydration. The experimental results were also compared with those obtained in the case of the fixed catalyst.

The experimental results can be summarize as follows:

I. Catalyst of a uniform diameter (with no agitator).

The optimum conditions for the dehydration of butanol with the fluidized catalyst were as follows:

1. Reaction temperature : 400°C
2. Particle size of catalyst powder: 100/150 mesh
3. Space velocity : 1.5-2.0 (in liquid)

II. Catalysts of a wide range diameter (with an agitator and a multi-stage wire gauze).

The mechanical agitation was quite effective in preventing the channeling and the slugging which were sometimes inevitable in the fluidization of fine solids. The optimum rotation of this agitator was found to be about 300 r.p.m. in the present experiment. A good temperature distribution in the reaction tube was also obtained by the agitation.

In consequence, almost the same conversion and the space time yield were obtained even a catalyst of wide range diameter was used.

Judging from the results obtained, the fluid catalyst method surpassed the fixed catalyst method in applying to the dehydration reaction of butanol. In the fluid catalyst method, the space time yield was 240, which was over three times larger than that obtained in the fixed catalyst method.

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

## 目 次

I. 緒 論 .....	3
II. 流 動 理 論 .....	4
III. 脱 水 反 応 .....	6
IV. 触 媒 及 び 流 動 条 件 の 決 定 .....	7
1. 触 媒 .....	7
2. 空間率及び形状係数の実験測定 .....	7
3. 最低流動化流速の計算 .....	9
V. 均一粒径の触媒による流動触媒反応 .....	10
1. 実験装置及び実験方法 .....	10
2. 実験結果 .....	11
3. 実験結果に対する考察 .....	15
VI. 広範囲の粒径の触媒による流動触媒反応 .....	17
1. 攪拌流動に就いて .....	17
2. 攪拌流動化基礎実験及び実験結果 .....	17
3. 実験装置及び実験方法 .....	20

4. 実験結果 .....	21
5. 実験結果に対する考察 .....	23
VII. 充填触媒法との比較 .....	25
VIII. 総括及び結論 .....	26

## I. 緒 論

触媒を粉末とし、これを反応流体により流動させ反応を行わせる新しい形式が化学工業の発展に伴い関心をもちたれてきて、石油の流動接触分解の外、2, 3の反応に応用されている。この新しい反応形式即ち流動触媒法の基礎である粉末の流動化に関する研究は現在まで数多くなされ、研究報告も極めて多い。この流動触媒法は前報に報告した如く幾多の優点をもっているが、然し一方に於いてその欠点とされている諸点に対する検討が不充分であるために未だ工業的に広く応用されるまでには到っていない現状である。流動層反応で工業化された現在迄の例を一般的にみると何れも反応速度の比較的大きいものである。本研究に於いて選んだアルコールの脱水反応は高温になる程反応は熱力学的に有利に進行するが、然し或る程度以上の高温に於いては生成物の分解、縮合の如き2次反応、又触媒によつては脱水素反応によるアルデヒドの生成の如き副反応が起る。斯くの如き副反応の成るべく起らないような温度範囲では反応速度も比較的小になる。本研究に於いては此の様な反応を流動触媒法によつて行う場合に如何なる困難が生起するかを観察すると共に、これを解決する手段を考究してみた。

一般に触媒が反応成分によつて流動化される場合、流動化に必要な流速と反応の進行に必要な流速(空間速度)とは全く独立に存在する事は論を俟たない。従つて、反応の種類によつては両方の流速に共通な範囲が極めて小さく、又極端な場合には存在しない事もあるわけである。これは要するに用い得る触媒の粒径範囲に極めて制限を受けるわけであり、此の点だけからでも流動触媒法を適用し得る反応の種類が減るわけである。若し粉末触媒が種々の粒径範囲のものに容易に篩分出来るとすれば、反応の進行に必要な流速に於いて良好な流動層を形成する様な粒径の触媒粉を選択使用すれば良いであろう。

然し、触媒粉の粒径を揃える事は面倒であり、経済的にも不利である。広い粒径範囲の触媒粒を使用すれば、仮にその平均粒子の安定流動化速度に於いて反応が円滑に進行するとしても、平均粒子より大粒子のものは流動化せず、小粒子のものは飛散するであろう。本法では斯くの如き広範囲の粒径を有する触媒を使用可能とするため、機械攪拌による強制流動と多段金網充填による微粒の飛散防止を行つた処触媒流動層空間が増大して見掛けの空間速度が小さくなり、又原料ブタノール蒸気と触媒との接触が良好となつて反応率、重合油の Space Time Yield 共に上昇した。

然し、本研究は必ずしもブタノールの脱水反応を流動触媒によつて行う方法の利点を強調するものではなく、此の反応を例として一般に流動触媒を用いて単位反応を行う場合の種々の

問題点を検討する事に主眼をおいている。

## II. 流動理論

粉末を流動させて反応を起こす例は古くウィンクラー式ガス発生装置等に見られるが、現在ではフィッシャー法石油合成装置、ナフタレンの酸化装置、その他ガス発生装置、焙焼装置等に応用範囲が拡大されつつある。

この方法の特長とするところは

- 1) 反応装置内の温度が均一であり、又、調節が容易であるため有害な副反応が抑制される。
- 2) 装置の処理能力が大きく多量生産に適している。
- 3) 反応管壁及び固体粒子相互の衝突摩擦による攪拌効果が大きく、従つて著しい乱流のために境膜が薄くなり、加うるに粒子が細かな程単位重量当りの表面積が大きい故全体として反応速度が増大する。
- 4) 固体の反応生成物又は触媒粒子を連続的に流入拔出しが可能である。
- 5) これに用うる触媒は成型する必要がない。

一方欠点としては

- 1) 流動状態を不安定にすると流入ガスの“短絡”を起こし均一を欠く。
- 2) 粒子の一部の飛散の避けられない事が屢々あり、その回収並びに生成物との分離が問題になる。

流動層を得るには所与の粉末を管中に充填し下方より流体をある速度以上で送入すればよいが、流動状態は種々の形をとる。流体の流速と圧降下との間には Fig. 1 に示される様な関係があり、流速を0より次第に増していくと粒子の固定している間は流速に比例した圧降下を示す。これがある一定値 ( $u_{mf}$ ) 以上になると個々の粒子が流体中に浮遊した所謂流動層がみられるようになる。このような流動状態に於ける圧降下は流速の大小に関係なく一定であり、これは管中に充填した全粒子量 ( $W_R$ ) を支えるに足るもので次式で示される。

$$\Delta p = [\text{全粒子量}] \div [\text{管断面積}] = W_R/A_T$$

書き換えて

$$\begin{aligned} \Delta p &= V_T(1-\epsilon)(\rho_s-\rho_f)/A_T \\ &= L_0(1-\epsilon)(\rho_s-\rho_f) \doteq L_0(1-\epsilon)\rho_s \quad (1) \end{aligned}$$

ここで全体の充填容積の中から固体粒子の占める容積を差引くと粒子と粒子の間の空間の容積となるわけで、此の割合を空間率 ( $\epsilon$ ) と呼

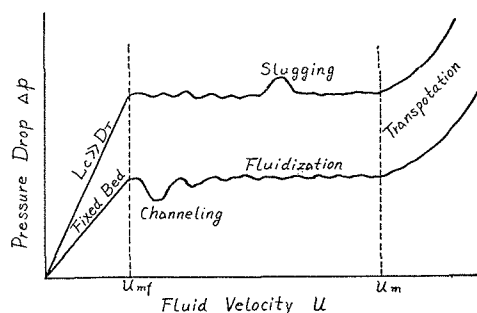


Fig. 1. Typical Fluidization Curves Relating Pressure Drop and Fluid Velocity.

び次式の関係がある。

$$\varepsilon = (L_0 A_T - W_R / \rho_s) / L_0 A_T = 1 - W_R / \rho_s L_0 A_T \quad (2)$$

この固定層から流動層に移る境界点では更に固定層に於ける圧降下の式も成立するわけで、此の場合では所謂層流域である事が多く、従つて  $Re_p < 10$  とするとその圧降下は次式で示される (Max Leva による)。

$$\Delta p = \frac{180 u_0 \mu_F L_0}{g (\phi_s D_p)^2} \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \quad (3)$$

従つて、流動化の始まる流速 ( $u_{mf}$ ) は流動層 (1) 式と固定層 (3) 式との境界条件として両式を連立させて解けばよいわけである。即ち、

$$u_{mf} = \left( \frac{g}{180} \right) (\phi D_p)^2 \left( \frac{\rho_s}{\mu_F} \right) \frac{\varepsilon_{mf}^3}{(1-\varepsilon_{mf})} \quad (4)$$

ここで  $\phi$  は球と、同体積の一般粒子との表面積の比で形状係数といい、通常  $\Delta p$  の実測から逆算して決める。形状係数は球で 1、一般には必ず 1 より小で 0.55~0.95 の範囲である。

この流速 ( $u_{mf}$ ) になると充填層の上部から粒子が浮動し始め次第に泡立ち (Bubbling), 或いは細い溝が出来て流体が 1 カ所をすり抜ける (Channeling), 更に流速を増すと安定した沸騰層 (Boiling), 完全な流動層 (Complete Fluidization) へと進む。此の間に於いて層の直径  $D_T$  に対して充填高さ  $L_0$  が非常に大きいか或いは粒子が比較的大きい時或いは湿り気がある時などは層の一部が径一杯の上下運動を起こす (Slugging)。更に流速を増すと粒子は管外へ飛び出してしまふ (Transportation)。

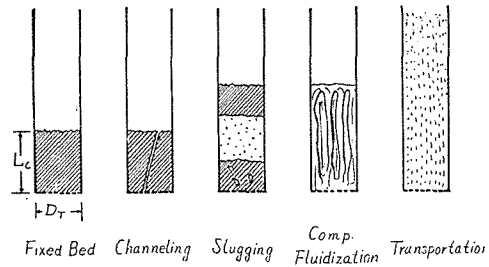


Fig. 2. Operating Stages of Fluidized Beds.

実際に流動化を起こさせる場合は触媒粒子の性状を知つて  $u_{mf}$  の 2 倍以上の流速を用いる必要がある。Transportation に移る流速を  $u_m$  とすると  $u_{mf}$  は一般に  $u_m$  の 3~5% にある事が実験的に知られているから此の間に流動層が得られる事になる。

$u_{mf}$  を求めるために形状係数、空間率の実験データがない場合には以上の方法で計算する事が出来ないから次の様な簡略化された実験式を用いた方がよい。

$$u_{mf} = 0.673 D_p^{1.82} \rho_s^{0.94} / \rho_F^{0.06} \mu_F^{0.89}$$

$$\text{但し, } Re_p = D_p u_{mf} \rho_F / \mu_F < 10$$

$$u_{mf} = 1.80 D_p^{0.929} \rho_s^{0.643} / \rho_F^{0.357} \mu_F^{0.286}$$

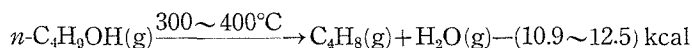
$$\text{但し, } Re_p > 20$$

## Nomenclature

$A_T$ : Cross-sectional Area of Fluidization Vessel	(sq. cm)
$D_p$ : Effective Particle Diameter	(cm)
$D_T$ : Diameter of Pipe	(cm)
$\epsilon$ : Fraction Void in the Bed	—
$L_0$ : Height of Unexpanded Bed	(cm)
$\rho_s$ : Particle Density	(gr/cc)
$\rho_F$ : Fluid Density	(gr/cc)
$\phi$ : Shape Factor	—
$Re_p$ : Reynolds Number based on the Particle	—
$u_{mf}$ : Minimum Fluidized Velocity	(cm/sec)
$\mu_F$ : Fluid Viscosity	(gr/cm. sec)
$V_T$ : Volume of Total Particle	(cu. cm)
$W_T$ : Total Mass of Particle	(gr)

## III. 脱 水 反 応

*n*-ブタノールの脱水反応は次式に示される如く吸熱反応であり



又、Table 1 より考察出来るように上式の平衡恒数は温度の上昇と共に小さくなる。即ち高温程有利である。

但し、高温では脱水素反応及び生成ブテンの分解等の副反応が惹き起こされる故温度の上昇も或程度制限される事になる。

ベントナイトを触媒として固定触媒で脱水反応を行つた場合反応率は空間速度を増すに従つて大となり空間速度 (Space Velocity) が 0.3 cc Butanol/cc Cat./hr. で 350°C 以上の高温に於いては 80% 程度の値を示している。

Table 1. Equilibrium Constant vs. Temperature.

Temp. (°C)	$K_p = \frac{P_{\text{C}_4\text{H}_8} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}}}$
150	$9.4 \times 10^{-3}$
175	4.58
200	3.36
225	1.96
250	1.39

脱水反応を流動触媒で行うためには先ずベントナイトの種々粒径に応じ 300~450°C の温度範囲内で流動開始の流速を計算し、種々粒径の触媒を用いた場合の空間速度及び温度の脱水率その他に及ぼす影響に就いて検討しなければならない。

## IV. 触媒及び流動条件の決定

## 1. 触 媒

触媒としては北海道後志岩内産の白色精製ベントナイトを用いた。  
内田氏によればベントナイトは一般に略 Table 2 の如き組成を有する。

Table 2. Component of Bentonite (Wt. %).

Ign. Loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	R
5.96	66.07	17.38	2.65	1.29	3.18	0.32	2.66	6.48

Sample: After 150°C Drying; R: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mole Ratio

又, 150°C, 10 時間乾燥後の篩分結果は Table 3 の如くである。

Table 3. Sieve Analysis of Bentonite.

Mesh No.	35/65	65/100	100/150	150/200	200/250
$D_p$ [cm]	0.0295	0.0175	0.0124	0.00876	0.00677
%	11	38	24	14	13

又, 篩分前及び各粒径に篩分後の顕微鏡写真は Fig. 3 の如くであるが形状極めて荒く, 従つて形状係数が小さい事が予想される。

尚, 比重 ( $\rho_s$ ) は比重瓶を用いベンゾールで測定した結果, 1.9368 である。

## 2. 空間率及び形状係数の実験測定

反応条件に於ける  $u_{mf}$  を予知するために II の (4) 式を解く準備として触媒の空間率 ( $\epsilon$ ), 並びに形状係数 ( $\phi$ ) を次の如き実験装置により測定, 計算する。

1) 本実験に使用した装置は Fig. 4 に示す。即ち, ブローワーにより A より送入された乾燥空気はコック B で流量を調節され, 次にオリフィス C で流量を測定された後, 毛細管の整流器 D を経て流動層 E に導かれる。試料の粒径及び空気の流速を変化させて差圧計 G により種々の場合に於ける圧降下  $\Delta p$  を測定する。

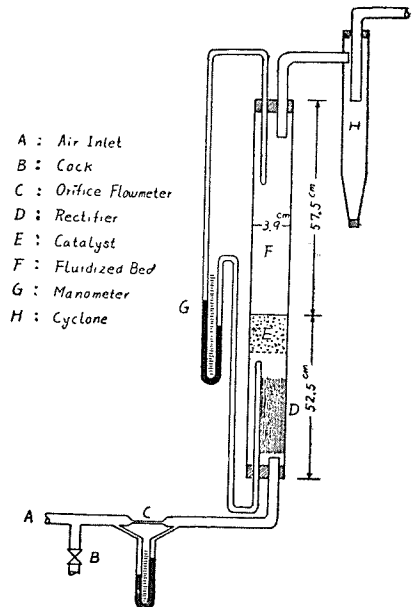
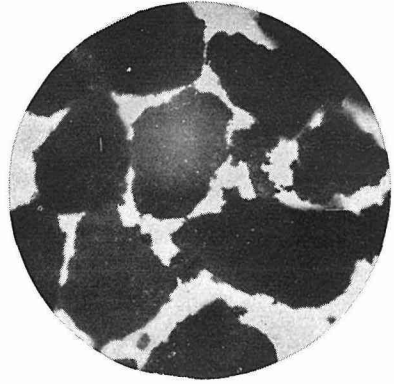


Fig. 4. Apparatus for Determination of Fraction Void in Particle Beds.



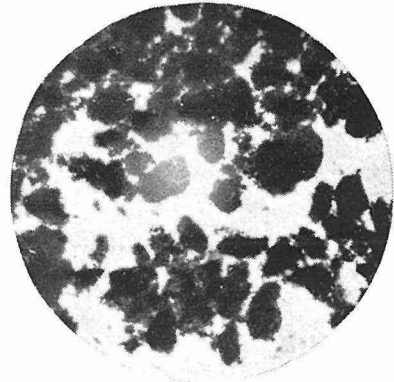
Before Sieving



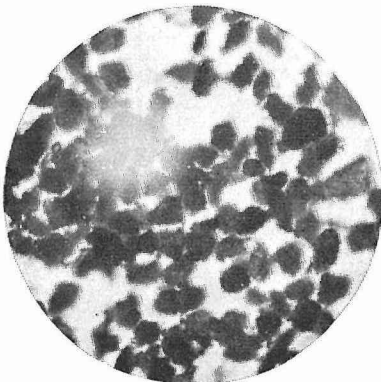
35/65 mesh



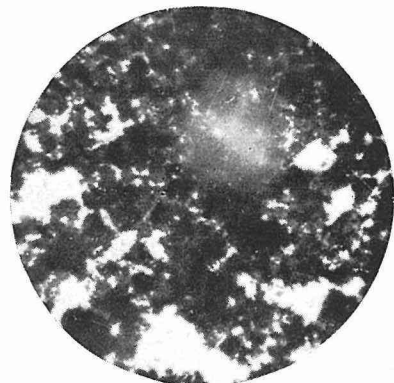
65/100 mesh



100/150 mesh



150/200 mesh



200/250 mesh

Fig. 3. Microscopic Observation of Bentonite Particles ( $\times 700$ ).

## 2) 測定結果よりの計算法

触媒粒子の一定量を採り、一度空気流動せしめた後静置し表面が略平らとなるのでその層高 ( $L_0$ ) を読み、(2) 式により空間率 ( $\epsilon$ ) を計算する。

$\epsilon$  が求めれば (II) の (3) 式の変形式

$$\phi = \frac{1-\epsilon}{D_p} \sqrt{\frac{180 \cdot u_0 \cdot \mu_p \cdot L_0}{4\beta \cdot g \cdot \epsilon^3}}$$

に  $u_0$ ,  $4\beta$  の実測値及び  $\epsilon$  の計算値を代入して形状係数 ( $\phi$ ) が求められる。

## 3) 測定計算値

Table 4. Values of Fraction Void and Particle Shape Factor.

$D_p$ (cm)	$L_0$ (cm)	$\epsilon$	$u_0$ (cm/sec)	$4\beta$ (cm H <sub>2</sub> O)	$\phi_s$
0.0275	5.75	0.622	4.35	1.15	0.741
"	"	"	5.80	1.50	0.756
"	"	"	7.23	1.65	0.745
0.0175	5.90	0.632	4.35	2.78	0.723
"	"	"	5.80	3.58	0.735
"	"	"	7.23	4.39	0.741
0.0124	6.05	0.649	4.35	4.43	0.750
"	"	"	5.80	5.73	0.761
"	"	"	7.23	7.73	0.732
0.0088	6.75	0.679	4.35	7.05	0.756
"	"	"	5.80	9.09	0.769
"	"	"	7.23	12.17	0.742
0.0068	7.15	0.697	4.35	12.41	0.689
"	"	"	5.80	15.03	0.723
"	"	"	7.23	19.15	0.715
Average					0.75

但し、

触媒充填量:  $W_N = 50$  gr

触媒比重:  $\rho_s = 1.94$

管断面積:  $A_T = 11.15$  cm<sup>2</sup>

空気粘度:  $\mu_p = 0.0176$  c.p. =  $1.76 \times 10^{-4}$  gr/cm/sec (10°Cにて)

重力恒数:  $g = 980$  cm/sec<sup>2</sup>

4) 最低流動化流速  $u_{mf}$  の計算

以上の実験結果を用い、反応温度 300°C, 350°C, 400°C 及び 450°C に於いて各粒径を単独に用いて流動せしめた場合のブタノールの最低流動化流速  $u_{mf}$  を II の (4) 式を用いて計算し、

計算結果を触媒の種々の粒径に対して点綴すると Fig. 5 のようになる。

(ブタノール蒸気の粘度とブテンガスの粘度の値は極めて近似している。)

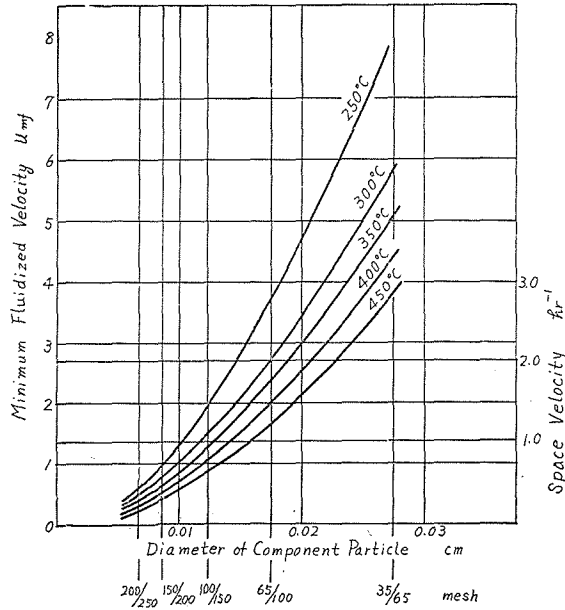


Fig. 5. Particle Diameter vs. Minimum Fluidized Velocity at Various Reaction Temperatures. (Cat.: 100 cc)

## V. 均一粒径の触媒による流動触媒反応

篩分されたベントナイトを用いて流動層をつくり、正ブタノールの脱水反応を行う。

### 1. 実験装置及び実験方法

装置の概略を Fig. 6 に示す。正ブタノール A はコック B により所定の流速に調節されて

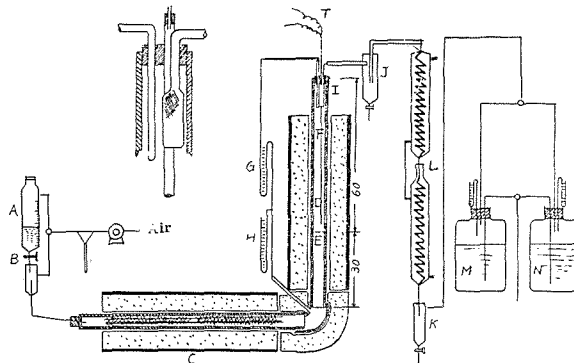


Fig. 6. Apparatus for the Dehydration of *n*-Butanol with Fluidized Catalyst.

気化器 C に入る。気化器及び反応管 D は  $1\frac{1}{4}$ " の鉄管で共に 90 cm の長さを有し、直角に連結され各々 1 KW の電気炉によつて加熱される。反応管の下部約 30 cm の個所に 250 mesh の金網の目皿 E があり触媒を保持している。気化して蒸気となつたブタノールは触媒を流動させつつ脱水され、生成水及び末反応ブタノールは捕集器 J 及び K に捕集され、生成ブテンはガス留 M, N に秤取される。触媒は充填後  $350^{\circ}\text{C}$  で約 2 時間ブロワー O から送られる空気で流動されつつ

乾燥される。反応時の流動状態の監視は差圧計 G で行い、反応温度は流動層中に挿入した熱電対 T で測定される。触媒が反応管外へ飛び出すのを出来得る限り防止させる為に反応管の出口は拡大図に示す如く円筒状の金網をもつて覆つた。尚、反応管の静止時の温度分布及び触媒ベットのみの各流速に於ける圧降下  $\Delta p$  の値を

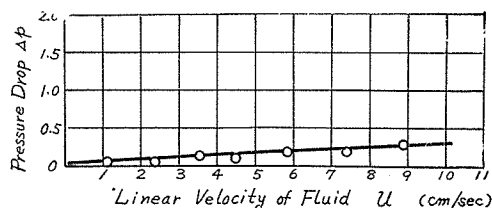


Fig. 8. Pressure Drop by the Catalyst Bed.

実験値の測定は反応開始後流動状態が安定してからガス留を切替え、定常状態に於ける一定区間について行つた。

空間速度は流動時に於ける触媒体積が濃度不均一で不確定であり比較する事が困難なため触媒充填時の見掛けの単位容積 (cc) 当りの 1 時間の通過原料ブタノール容積 (cc) をもつて表した。又、反応率 (脱水率) 及び Space Time Yield の計算は次式によつた。

$$\text{反応率} = \frac{\text{ブテン生成量 (l)}}{\text{ブテン理論生成量 (l)}} \times 100 (\%)$$

$$\text{S. T. Y.} = \frac{\text{ブテン生成量 (cc)}}{\text{触媒充填量 (cc)} \times \text{時間 (hr)}}$$

## 2. 実験結果

先ず一定粒径の触媒を用い反応温度、空間速度の流動状態及び反応率に及ぼす影響を調べ次いで最適反応温度に於ける種々の粒径による影響を矢張り各空間速度に就いて実験を行つた。

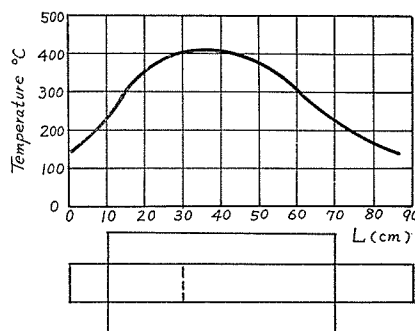


Fig. 7. Temperature Gradient of Reactor Tube.

Fig. 7 及び Fig. 8 に示す。

生成ガス中のブテンの分析は極く少量異性化してイソブテンとなるものも含めて Hempel 型ピペットにより 87% 硫酸に吸収させて行つた。又、ブテン以外のガスの分析も同様に Hempel 分析装置により行つた。

触媒使用量： 毎回 100 cc を用いる。

粒 径 範 囲： 35/65, 65/100, 100/150, 150/200, 200/250 mesh

反 応 温 度： 300°C, 350°C, 400°C, 450°C

空 間 速 度： 0.5, 1.0, 1.5 2.0, 2.5

[A] 粒 径： 100/150 mesh ( $D_p = 0.0124$  cm)

Table 5. Effect of Reaction Temperatures. (I)

Reaction Temperature: 300°C

Space Velocity hr <sup>-1</sup>	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Average Pressure Drop cm H <sub>2</sub> O	2.3	4.1	5.2	6.8	8.5
Butanol used cc	40	40	40	50	50
H <sub>2</sub> O formed cc	7.0	6.5	5.0	6.0	5.5
Unreacted cc	7.0	7.0	8.0	11.5	18.0
Gas formed (S.T.P.) ℓ	5.84	5.31	4.67	5.27	3.49
Butene Content of Gas %	82.1	85.3	84.8	86.2	83.4
Butene formed (S.T.P.) ℓ	4.80	4.53	3.96	4.54	2.95
Conversion %	49.5	46.5	40.8	37.5	29.9
Space Time Yield	48	91	158	142	118

Table 6. Effect of Reaction Temperatures. (II)

Reaction Temperature: 350°C

Space Velocity hr <sup>-1</sup>	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Average Pressure Drop cm H <sub>2</sub> O	3.0	4.8	5.7	7.7	7.7
Butanol used cc	40	40	40	50	50
H <sub>2</sub> O formed cc	7.5	7.0	6.5	7.0	6.0
Unreacted cc	5.0	5.0	7.0	8.5	11.0
Gas formed (S.T.P.) ℓ	6.79	6.25	5.21	6.94	4.47
Butene content of Gas %	80.5	81.8	83.9	83.2	90.5
Butene formed (S.T.P.) ℓ	5.47	5.11	4.63	5.78	3.96
Conversion %	56.3	52.6	47.7	47.8	30.6
Space Time Yield	55	102	185	181	158

Table 7. Effect of Reaction Temperature. (III)

Reaction Temperature: 400°C

Space Velocity hr <sup>-1</sup>	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Average Pressure Drop cm H <sub>2</sub> O	4.1	5.3	6.7	8.7	11.1
Butanol used cc	40	40	40	50	50
H <sub>2</sub> O formed cc	7.0	7.0	6.5	7.5	7.0
Unreacted cc	3.0	4.0	3.0	4.0	20.5
Gas formed (S.T.P.) ℓ	8.30	7.41	7.31	8.95	6.57
Butene Content of Gas %	79.5	83.2	82.8	85.7	88.8
Butene formed (S.T.P.) ℓ	6.60	6.16	6.05	7.76	5.80
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> %	4.5	—	3.7	—	—
CO %	0.8	—	0.4	—	—
CO <sub>2</sub> %	1.1	—	—	—	—
CH <sub>4</sub> %	3.1	—	1.2	—	—
H <sub>2</sub> %	4.0	—	3.6	—	—
O <sub>2</sub> %	1.0	—	2.2	—	—
N <sub>2</sub> %	7.0	—	6.1	—	—
Conversion %	68.0	63.5	62.3	64.2	35.1
Space Time Yield	66	123	242	242	232

Table 8. Effect of Reaction Temperatures. (IV)

Reaction Temperature: 450°C

Space Velocity hr <sup>-1</sup>	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Average Pressure Drop cm H <sub>2</sub> O	3.2	5.0	4.8	8.1	9.5
Butanol used cc	40	40	40	50	50
H <sub>2</sub> O formed cc	7.5	8.0	7.5	8.0	5.0
Unreacted cc	3.0	4.0	12.0	10.0	15.5
Gas formed (S.T.P.) ℓ	7.91	7.70	7.47	8.66	5.95
Butene Content of Gas %	73.5	75.7	78.4	80.3	75.3
Butene formed (S.T.P.) ℓ	5.81	5.83	5.85	6.96	4.48
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> %	3.2	3.1	1.8	2.5	2.7
CO %	—	0.5	—	—	1.1
CO <sub>2</sub> %	—	—	—	—	—
CH <sub>4</sub> %	3.5	1.5	2.6	—	2.7
H <sub>2</sub> %	8.2	6.1	3.1	2.5	4.1
O <sub>2</sub> %	3.1	2.6	2.0	1.5	3.1
N <sub>2</sub> %	8.5	10.5	12.1	13.2	11.6
Conversion %	59.8	60.0	60.2	57.5	27.1
Space Time Yield	58	117	234	218	179

[B] 反応温度: 400°C

Table 9. Effect of Particle Sizes. (I)  
Particle Size: 35/65 mesh

Space Velocity hr <sup>-1</sup>	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Average Pressure Drop cm H <sub>2</sub> O	3.2	5.8	7.1	8.5	9.5
Butanol used cc	40	40	40	50	50
H <sub>2</sub> O formed cc	6.8	6.1	5.7	6.3	3.2
Unreacted cc	4.0	5.2	6.3	7.1	18.0
Gas formed (S.T.P.) ℓ	8.00	6.95	6.02	5.80	1.95
Butene Content of Gas %	80.2	84.1	83.5	85.2	86.1
Butene formed (S.T.P.) ℓ	6.41	5.85	5.03	4.95	1.68
Conversion %	66.0	60.1	51.8	40.9	7.2
Space Time Yield	64	117	201	154	67

Table 10. Effect of Particle Sizes. (II)  
Particle Size: 65/100 mesh

Space Velocity hr <sup>-1</sup>	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Average Pressure Drop cm H <sub>2</sub> O	4.1	5.9	6.8	8.8	8.9
Butanol used cc	40	40	40	50	50
H <sub>2</sub> O formed cc	7.0	6.0	5.0	5.5	5.0
Unreacted cc	4.0	5.0	6.0	7.0	15.5
Gas formed (S.T.P.) ℓ	7.85	6.96	6.63	3.32	4.51
Butene Content of Gas %	88.2	85.2	88.2	86.8	89.3
Butene formed (S.T.P.) ℓ	6.53	5.92	5.85	7.22	4.03
Conversion %	67.1	60.9	60.1	59.7	30.1
Space Time Yield	65	118	234	226	161

Table 11. Effect of Particle Sizes. (III)  
Particle Size: 150/200 mesh

Space Velocity hr <sup>-1</sup>	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Average Pressure Drop cm H <sub>2</sub> O	4.9	6.3	7.2	7.9	7.8
Butanol used cc	40	40	40	50	50
H <sub>2</sub> O formed cc	—	6.0	5.5	6.0	5.0
Unreacted cc	—	5.5	7.0	8.0	11.5
Gas formed (S.T.P.) ℓ	7.50	7.46	6.29	6.20	2.83
Butene Content of Gas %	85.2	84.1	88.2	86.3	90.1
Butene formed (S.T.P.) ℓ	6.40	6.27	5.55	5.35	2.55
Conversion %	66.0	64.5	57.2	55.1	47.7
Space Time Yield	65	125	222	167	102

Table 12. Effect of Particle Sizes. (IV)

Particle Size: 200/250 mesh

Space Velocity hr <sup>-1</sup>	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Average Pressure Drop cm H <sub>2</sub> O	5.1	5.6	7.1	7.9	7.9
Butanol used cc	40	40	40	50	50
H <sub>2</sub> O formed cc	6.0	6.0	5.5	5.5	4.5
Unreacted cc	5.5	5.0	7.0	7.5	9.5
Gas formed (S.T.P.) l	7.04	6.91	6.05	8.05	4.51
Butene Content of Gas %	84.1	85.7	87.2	81.9	88.3
Butene formed (S.T.P.) l	5.91	5.92	5.28	6.59	4.03
Conversion %	60.9	61.0	54.3	54.5	30.0
Space Time Yield	59	181	211	206	161

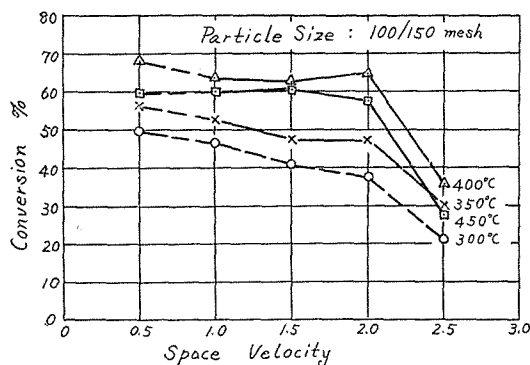


Fig. 9. Effect of Reaction Temperatures.

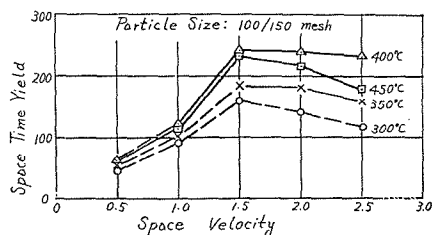


Fig. 11. Effect of Reaction Temperatures.

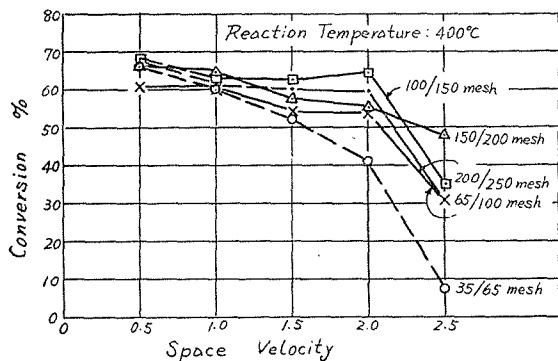


Fig. 10. Effect of Particle Sizes.

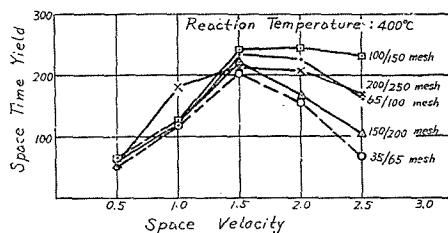


Fig. 12. Effect of Particle Sizes.

### 3. 実験結果に対する考察

実験結果を表及び図に示すと Table 5~Table 12 及び Fig. 9~Fig. 12 の如くである。

触媒の流動状態は圧降下  $4p$  の観察によつて大体を知り得るが、Fig. 5 より種々粒径に対する

各温度に於ける最低流動化流速が得られ、これより種々の場合に於いて固定層として存在する場合と流動層として存在する場合とが分るわけであり、前者を破線で表し、後者を実線で表して区別した。

### 1) 反応温度の影響

Fig. 9 に見られるように空間速度及び流動状態の如何に拘らず 400°C が最適値を示している。450°C に於いては若干の生成ガスの分解を伴う結果、反応率が低下しているものと思われる。反応管に石英管を用いた場合に比べて分解の始まる温度が低いが、これは反応管の材質の鉄とか、或いは触媒ベットの真鍮金網等が分解反応を接触的に促進しているものと考えられる。そしてこの傾向は反応温度の影響によるよりは寧ろ空間速度の小なる程著しい。

### 2) 粒径の影響

35/65 mesh の粒径を使用した場合には空間速度 2.5 までの範囲内では全く固定層であり、又、150/200 mesh 及び 200/250 mesh は殆んど流動層となつている故固定層の場合と流動層の場合との比較も出来るわけである。Fig. 10 では 100/150 mesh の粒径を有する触媒を使用した場合の反応率が良好であり、それ以下又は以上に於いては低下している。他の条件が同一であれば、粒径の小なる方が流動状態は一般に良くなり、従つて小径の触媒程良いわけである。然し、150 mesh 以上に於いては更に Slugging の発生及び小粒子の飛散による触媒の減少等のために予期した結果が得られてないが、これは  $4p$  の変化を観察する事によつても略推定し得る。従つて 100/150 mesh が最も使用に便なる事になるわけである。

### 3) 空間速度の影響

空間速度を大きくしていくと最初は固定層の膨脹に始まり、次に最小流動化流速に到つて触媒の流動が起り始め、理想的な流動状態を経て更に空間速度が増大すると纏て前述の如き触媒粒子の飛散に到るわけである。従つて、最小流動化流速以上の空間速度より流動触媒としての特性を発揮するわけであるが、一方に於いて空間速度の増大により触媒と原料ブタノール蒸気との接触時間が減少するわけであり、これが反応に必要な接触時間に到らない場合は必然的に反応率の低下をきたすわけである。又、此の場合に反応率と Space Time Yield との関係があり、1 回通過の反応率を下げて末反応を循環した方が却つて Space Time Yield が上昇する場合もあるわけである。今回の実験に於いては末反応物の再循環を一心考慮しないで行つた。その結果、空間速度を極めて小にして所謂極めて小粒子の固定触媒として反応させた場合に於いては大体反応率が上昇している。唯、此の場合に余り遅すぎるとガス分析結果に見られるように分解反応も同時に惹起するため、必ずしも遅い程良いわけではなく空間速度が 2.0 までは余り変化が見られない。然し、2.0 を越すと前述の如く流動状態が不安定になるため反応率

も却つて低下してくる。これを Space Time Yield の点からみると 1.5~2.0 の間に Max. の点が存在している。

以上の実験結果を総括すると 100/150 mesh の粒径を有する触媒を使用し、反応温度 400°C、空間速度 1.5~2.0 で反応を行わせた場合に最も安定な流動状態が得られ、1 回通過で反応率約 70%、Space Time Yield 約 240 を示している。

## VI. 広範囲の粒径の触媒による流動触媒反応

### 1. 攪拌流動に就いて\*

先に各粒径に篩分した一定粒径を有する触媒により反応を行わしめたが、実際問題としては触媒粒子を均一粒径 (殊にかかる微粒に於いては) に揃える事は極めて困難であり、又、経済的に不利である。然るに又一方に於いて広範囲粒径の粒子を使用した場合に全粒子を均一に流動させる事は前述の (4) 式からも分る通り、流動化流速は粒径の自乗に比例する故極めて困難であり、大粒径のものに流体の流速を調整すると小粒径のものは忽ち飛散してしまい、それを押える様に流速を小にすると大粒径のものは静止状態で只単に管中で粒径の大きさを上下に篩い分けている如き状態を呈する。

それ故、流速を粒径の平均のものに合わせそれで動かない部分には機械攪拌により強制流動 (強制運動と称した方が適当かもしれぬ) を起こさせ、又飛散の恐れある小粒径のものに対しては目の詰つてしまわない程度の金網を数段、衝壁として設けて管中への滞留時間の延長を図つてみた\*\*。

機械攪拌を併用すると単に流動状態にない粒子を強制的に流動せしめるのみならず、流速の遅い場合屢々避ける事の出来ない Channeling や反応管の径の小さい場合に時々起る Slugging を打壊してしまうのに非常に効果がある (Fig. 14)。この外実験室的研究によると反応管壁と触媒間の伝熱速度が大で触媒層内の温度分布は更に良好となり、又触媒全部が反応に与る故反応速度が大となるなど流動触媒反応の長所が特に強調される事になるわけである。

### 2. 攪拌流動化基礎実験及び実験結果

広範囲の粒径の触媒粒子の攪拌を伴う流動状態を観察するために Fig. 13 (左側) に見られる如き実験装置を使用した。此の基礎実験に用いた触媒充填用ガラス管は内径 3.6 cm で触媒の粒径分布は Table 3 と同じであり、又、触媒充填量 50 cc, 100 cc の時の層高は夫々 5 cm,

\* 機械的攪拌機を併用する流動触媒反応に就いては、

大塚 博・青村和夫：北大工学部彙報, No. 5 (1951) に述べてある。

その他

永田 進・外：化学機械, 16, 301 (1952).

\*\* 以後の最近の報告に次の如きがある。

矢木 栄・外：化学工学, 19, 158 (1955).

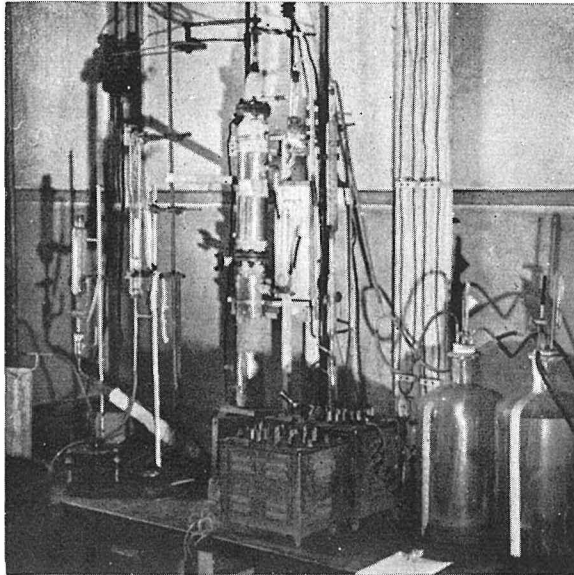
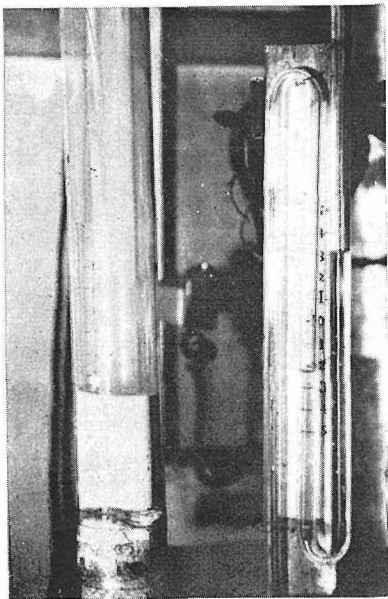
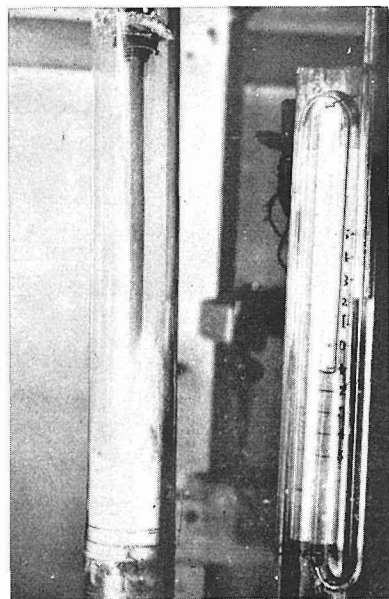


Fig. 13. Apparatus for the Fluid Catalytic Dehydration with an Agitator. (I)



(A)



(B)

Fig. 14. Effect of Mechanical Stirring.

10 cm である。

Fig. 15 には攪拌機を使用しない場合の流速  $u$  と圧降下  $\Delta p$  との関係を示してある。破線は篩分 % から計算した触媒の平均粒径を  $D_p=0.012$  cm と仮定して求めた理論流動線である。充填量を変化して3本の曲線で実測値を示しているが  $\Delta p$  が水平部になる点は明確でない。今、充填量 48 gr の場合に就いてみると  $u=3$  cm/sec 附近より触媒は流動し始める。6~7 cm/sec 附近で流動は中央部に及ぶが下部は依然として動かず、9 cm/sec 附近で漸く動き始めるが既に小粒子の飛散が認められる。時間の経つに従つて風籟 (Pneumatic Elutriation) が行われた形で下層は大粒径のもののみで上層は中粒径のものが盛んに浮動し小径のものは大部分残つてはいない。

以上は広範囲粒径の触媒を使用し、流速を徐々に上げて流動状態にもつていった場合であるが、これに攪拌機を附してその回転数と圧降下との関係に就いて実験を行つた結果を Fig. 16 に示す。触媒充填量は 50 gr で流速を夫々 7, 8, 9 cm/sec に変化させた場合の回転数の影響を表している。

尚、先の Fig. 15 に示した実験の如く、広範囲の粒径の触媒を使用した場合は単一径の場合に比較して Channeling の生成が極めて多く、それ故 Fig. 15 の実験の測定に当つては大なる Channeling が生じた時は管壁に小振動を与えてこれを破壊した。此の Channeling の生成程度を定量的に表す事は極めて困難であるが、その生成現象を観察すると粒径範囲の大きい場合に多くみられ、これは小径のものは大径のものに比して浮上し易く、その為底部より速かに上昇して通過部をつくる為と思われる。攪拌は此の Channeling の破壊に著しい効果のある事は確実で、攪拌無しの場合即ち r.p.m. = 0 の時には Channeling のために非常に小さい  $\Delta p$  の値を示していたのが攪拌機の回転数を 170~180 r.p.m. にすると略理論的の  $\Delta p$  の値を示す事よりも証明される。然し、Channeling は羽根が回転し始めると 100 r.p.m. 位より殆んど起こらなく、それ以後回転数を増しても  $\Delta p$  の変化は小さいが 500 r.p.m. 程度では却つて幾分低下している。これは羽根の形状等に基因するものと思われ、流動状態の観察によると触媒が遠

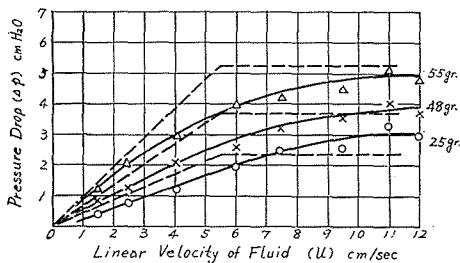


Fig. 15. Pressure Drop in the Use of Catalyst having Wide-Range Diameters. (35/250 mesh)

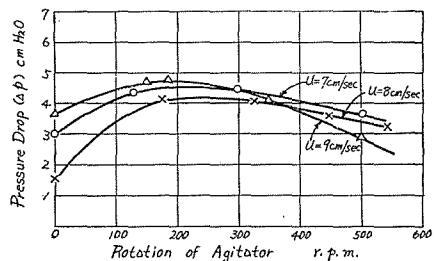


Fig. 16. Effect of Mechanical Stirring on Pressure Drop.

心力により管壁の部分が特に膨脹し、逆に中心部の層高は低下している。これは此の部分に一種の Channeling に近い現象が起こっている為と考えられ、Channeling 防止の立場からは此の管径と触媒量の場合に攪拌機の回転数は 200~300 r.p.m. が最適と思われる。

又、Channeling 防止のための多段金網の効果に就いては一定時間に於ける触媒の飛散量を測定する事によつて行つた。金網の目の大きさは、目が詰つてしまつては全く無意味となるので粒径の数倍は必要である。種々の目の大きさの金網を使用して実験を行い、圧降下及び飛散量を測定し、その結果最終決定したのは 30 mesh の金網である。これを 4 枚 7 cm 間隔に重ねた場合に最も好結果が得られた。

攪拌機併用による流動状態を Fig. 14 に示してある。(A) は Channeling を起こしている為に殆んど粉末の流動が行われていない状態である。(B) は攪拌機の回転を行つた処、200 r.p.m. で流動化が始まつた処である。

### 3. 実験装置及び実験方法

攪拌機及び多段金網を附した流動脱水反応の実験装置を Fig. 13 及び Fig. 17 に示す。滴下装置及び反応管出口より先は攪拌機を使用しない前の装置と同様であるが、原料ブタノールの気化器は弯曲した硬質硝子管をもつて作り反応管の直下で屢々起こるブタノール蒸気の凝縮を防ぐ為に上方に向う弯曲部の加熱を特に考慮してニクロム線を巻いた (BS#23, 100 V, 250 W)。反応管には先の実験装置と同じく 1 $\frac{1}{4}$ " の鉄管を用い 3 部分に分割し、各フランジを附してボルト締となし、取り外しの便を図つた。予熱部と反応部は各 BS#17 のニクロム線 (100 V, 500 W) を巻く事によつて加熱し、接合部のフランジは取外し可能な断熱材により充分の保温を行つた。

触媒を支える金網は先の実験によると高温に於いては寿命の短いことが分つたので、30 mesh の金網 2 枚の間にシリカウールを挟み込んだものを用い、パッキング (黒鉛をグリースによつて石綿に浸み込ませたもの) と共にフランジに締め込み側面からの触媒の落下を防いだ。ガス流入口から金網までは充分距離 (57 cm) があるので整流器は此の場合も省いた。

温度測定は反応管の次の 3 カ所で行つた。即ち、金網中央直上、反応管の鉄管表面上で前者の丁度外側に相当する部分及び反応管の中央部 (最高温度を示すと思われる箇所) の 3 カ所に熱電対の接点を置いた。又、攪拌機を用いた場合の反応管内の温度分布を知るために、攪拌

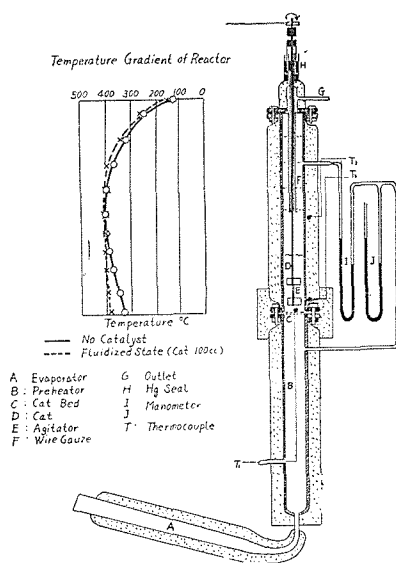


Fig. 17. Apparatus with an Agitator for the Fluid Catalytic Dehydration.

機の回転軸に中空の管を用い、この中に熱電対を入れ、これを上下して測定した。(Fig. 17: 反応管温度分布図)。

攪拌機は各 1.1 cm 平方の面積を有する 4 枚の羽根を各 2 枚宛十字に取り付けたもの 2 組を有し 2 組の間隔は 2 cm である。回転軸は外径 0.8 cm の銅管で、熱電対を入れるためと回転数を直上で測るためにその駆動はモーターに連結されているベルトにより行つた。多段金網に就いては前述の通りである。差圧計には流動パラフィン (比重: 0.9) を用い水柱に換算して測定した。脱水反応の諸操作は先の均一径触媒の場合と同じである。

実験は最適反応温度の 400°C を選び、攪拌流動状態に於ける攪拌効果の脱水率に及ぼす影響、空間速度 (充填量基準) と攪拌回転数との関係等を  $\Delta p$  の観察により流動状態を推定し乍ら行つた。

#### 4. 実験結果

[A] 攪拌流動により広範囲粒径を使用した場合

触 媒: 粒径分布は第 3 表の通り

同 使用量: 100 cc (約 75 gr)

反 応 温 度: 400°C

空 間 速 度: 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5

Table 13. Effect of Mechanical Stirring in the Use of Catalysts having Wide-Range Diameters.

Space Velocity	hr <sup>-1</sup>	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Average Pressure Drop	cm H <sub>2</sub> O	3.2	5.1	6.9	7.0	7.2
Butanol used	cc	40	40	50	50	50
H <sub>2</sub> O formed	cc	6.5	6.0	6.5	5.0	3.5
Unreacted	cc	3.5	4.5	5.5	7.0	10.0
Gas formed	(S.T.P.) ℓ	7.11	6.70	7.18	6.49	3.11
Butene Content of Gas	%	85.3	87.2	84.1	88.7	87.5
Butene formed	(S.T.P.) ℓ	6.06	5.85	6.46	5.76	2.25
Conversion	%	62.5	60.2	53.4	47.6	22.5
Space Time Yield		61	119	128	176	90

[B] 攪拌回転数の影響

反 応 条 件: [A] に同じ

攪拌回転数: 150 r.p.m., 300 r.p.m., 450 r.p.m. (±10%)

Table 14. Effect of Rotation of Agitator. (I)  
Space Velocity: 1.0

Rotation of Agitator	r.p.m.	150	300	450
Average Pressure Drop	cm H <sub>2</sub> O	6.4	7.0	7.1
Butanol used	cc	40	40	40
H <sub>2</sub> O formed	cc	7.5	7.0	8.0
Unreacted	cc	5.5	4.5	5.5
Gas formed	(S.T.P.) l	7.02	7.48	7.04
Butene Content of Gas	%	88.5	85.3	90.2
Butene formed	(S.T.P.) l	6.29	6.39	6.35
Conversion	%	65.1	66.2	65.8
Space Time Yield		126	128	127

Table 15. Effect of Rotation of Agitator. (II)  
Space Velocity: 1.5

Rotation of Agitator	r.p.m.	150	300	450
Average Pressure Drop	cm H <sub>2</sub> O	6.8	7.1	7.0
Butanol used	cc	40	40	40
H <sub>2</sub> O formed	cc	7.5	8.0	8.5
Unreacted	cc	5.0	5.5	4.0
Gas formed	(S.T.P.) l	6.50	6.91	7.17
Butene Content of Gas	%	87.2	86.5	88.7
Butene formed	(S.T.P.) l	5.67	5.98	6.36
Conversion	%	58.0	61.7	65.6
Space Time Yield		142	150	159

Table 16. Effect of Rotation of Agitator. (III)  
Space Velocity: 2.0

Rotation of Agitator	r.p.m.	150	300	450
Average Pressure Drop	cm H <sub>2</sub> O	7.2	7.1	7.3
Butanol used	cc	50	50	50
H <sub>2</sub> O formed	cc	6.5	7.0	7.5
Unreacted	cc	5.5	5.5	5.0
Gas formed	(S.T.P.) l	7.15	8.41	8.22
Butene Content of Gas	%	89.5	87.6	88.8
Butene formed	(S.T.P.) l	6.40	7.37	7.30
Conversion	%	54.0	60.9	60.3
Space Time Yield		209	235	272

Table 17. Effect of Rotation of Agitator. (IV)  
Space Velocity: 2.5

Rotation of Agitator	r.p.m.	150	300	450
Average Pressure Drop	cm H <sub>2</sub> O	7.3	7.4	7.3
Butanol used	cc	50	50	50
H <sub>2</sub> O formed	cc	5.0	5.5	5.5
Unreacted	cc	7.0	6.5	6.0
Gas formed	(S.T.P.) ℓ	4.93	5.51	6.06
Butene Content of Gas	%	86.2	89.6	90.8
Butene formed	(S.T.P.) ℓ	4.25	4.94	4.99
Conversion	%	35.1	40.8	45.3
Space Time Yield		141	153	181

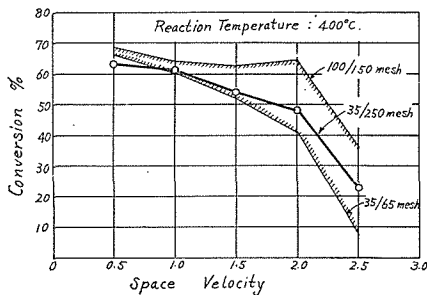


Fig. 18. Effect of Particle Sizes.  
(35/250 mesh: Used an Agitator)

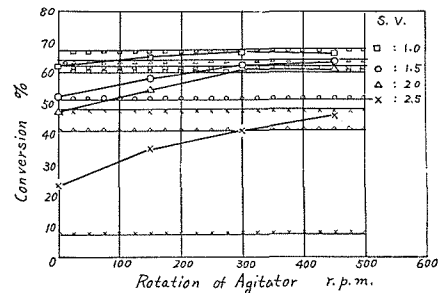


Fig. 19. Effect of Rotation of Agitator.

## 5. 実験結果に対する考察

### 1) 均一粒径範囲の触媒との比較

Fig. 18 は広範囲の触媒を使用し、これを攪拌機により強制流動を行わせた場合と均一粒径の触媒の中 35/65 mesh 及び 100/150 mesh の 2 種に就いて矢張り同じ反応温度で反応を行わせた場合との比較を行つたものである。広範囲粒径の結果を実線で表してみると結局均一系の場合の反応率の上下限に入つてしまい、若し此の広範囲粒径を平均径で表し得るならば、ある程度均一粒径の場合と同様に表現可能と思われるが、然し硝子管中で強制流動を行わせた時の観察によると流体のみによるまともな流動状態とは相当異つた状態を示している事より考えて此の場合の脱水率は流動状態よりもむしろ触媒の総量に影響される分野の方が大きい。

### 2) 攪拌効果

実験結果は Fig. 19 に示す如くである。硝子管中で行つた基礎実験に於ける攪拌回転数の圧降下に及ぼす影響が此の場合も表われており、機械攪拌による Channeling の消滅から充分な混合が触媒と原料ガスの間で行われている事が認められ、特に 300 r.p.m. 以上の回転数で良

好な結果を与えている。各空間速度による反応率曲線とそれと同じ空間速度で均一粒径の触媒を使用した場合の反応率の上下限線も同種の記号で表してあるが、回転数が 300 r.p.m. 位から各空間速度の場合とも、均一粒径を使用した場合に近い反応率が得られている。これは或る程度の機械攪拌を与える事は均一な触媒粒子を使用する事と殆んど同程度の流動状態が得られ、その結果均一粒径の触媒を使用した場合に近い反応率が得られているものと推察される。

### 3) 反応時に於ける圧降下に就いて

実験データに示されている圧降下  $4p$  は反応時間中の平均値であつて瞬間瞬間には変動しており、特に滴下の操作の一定でない時は気化速度にむらがあつて一定ではない。又、多段金網も小径粒子を必ずしも全部追いつけずにはないので触媒ベットから反応管の下に落下するものと合わせて反応終了時には 15~20% に及ぶ触媒が減少する事があるので、圧降下も夫に応じて減少しており、従つて圧降下の観察によりその瞬間に於ける反応管内の状態は或る程度知り得るが、これと反応率その他と直接に結びつける事は難しい。

### 4) 反応時に於ける反応管の温度分布に就いて

触媒ベットを支える金網をフランジで押えたため管径に比してフランジ部分の占める割合が大きく、従つて、この部分の放熱量が大で充分と思われる保温材で覆つた時でも空管時は Fig. 17 に示される様に最高温度部と触媒ベットの中心では 70~80°C の温度差が生じている。触媒を入れて空気で流動させた場合或いは反応時に於いては予熱器による効果もあつて温度差は 10°C 以内に平坦となり、特に触媒が比較的密度高く流動している部分は略々一定に保たれた。反応による吸熱量は此の場合反応管の加熱量が充分な為殆んど影響がみられなかつた。

以上は垂直方向の温度分布に就いてであるが、水平部分に就いては先の装置では触媒中心と加熱面との間の温度差を明確に知り得なかつたが、此の場合は既述の 3 点で測温した処反応時に於いて触媒層の中心部と管壁外側との温度差が 10~15°C であるから反応管壁面による極端な過熱は考えられず、従つて反応温度以上の高温による生成ガスの分解は起こつていないと考えてよい。

以上反応管の温度分布は稍定性的であるが静止の固定充填層の場合より確に流動層は良い結果を示す事が認められた。

## VII. 充填触媒法との比較

アルコールの脱水反応によつてオレフィンを製造する研究は前述の如く、充填触媒法によつては余り問題なく行われてきた。此の反応は又、前述の如く吸熱反応であり、温度によつては反応速度も大きくなく、流動触媒法を適用するには必ずしも適当というわけではない。本研究にアルコールの脱水を選んだ理由は特に適していない反応の方がむしろ攪拌機、多段金網等の効果を検するのに容易であり、これにより好結果が得られればより発熱反応とか反応速度の更に大きい反応は流動触媒法を適用してより一層の好結果の得られる推定もなし得るからであ

Table 18. Experimental Data of Fixed Catalyst from Previous Report.

React. Temp. (°C)	Space Velocity	hr <sup>-1</sup>	0.1	0.2	0.3	0.4
200	Conversion	%	31.5	35.2	56.4	53.8
	Space Time Yield		7.1	15.7	39.0	48.0
250	Conversion	%	39.8	48.0	58.2	67.1
	Space Time Yield		8.9	21.4	39.1	80.0
300	Conversion	%	54.0	62.3	67.8	74.6
	Space Time Yield		12.1	27.8	45.6	66.9
350	Conversion	%	52.1	68.4	78.7	79.5
	Space Time Yield		11.7	30.5	52.9	71.3
400	Conversion	%	59.0	73.4	76.8	84.3
	Space Time Yield		13.2	33.0	51.5	75.5
450	Conversion	%	68.1	73.0	79.6	85.5
	Space Time Yield		15.3	32.8	53.5	76.6
500	Conversion	%	68.6	76.2	82.0	83.1
	Space Time Yield		15.4	34.1	55.1	74.5

る。

流動触媒を使用した場合の個々の問題に就いてはその都度述べてきたが、今、著者等の以前に行つた充填触媒による実験結果\*を参照し、反応率及び Space Time Yield の比較を行つてみる。

固定触媒の場合は反応温度が高くなる程、各空間速度共反応率、Space Time Yield が増加して 450°C 附近で最大となり、500°C では若干減少している場合もある。又、空間速度の増大と共に反応率、Space Time Yield 共増大し、0.3~0.4 で最大値を示している。此の場合ブテン以外のガスの分析値\*\*からみると温度が高くなる程、又、空間速度が小になる程分解反応が活潑となり、メタン、エチレン、水素等の増加が目立っている。従つて固定触媒の場合には反応温度 450°C、空間速度 0.3~0.4 が最適と思われ、此の時の反応率約 85%、Space Time Yield 75 である。これに比して流動触媒の場合は前述の如く、反応温度 400°C、触媒粒径 100/150 mesh、空間速度 1.5~2.0 が最適条件であり、反応率約 70%、Space Time Yield 240 である。故に適当な条件を選択すれば流動触媒法を適用する事によつて、単位時間、単位触媒当り 3 倍以上の収率を収め得るわけである。

\* 大塚・青村・石丸：北大工学部彙報，No. 1, No. 2 (1948, 1949) に詳細が述べられてある。

\*\* 原報参照

### VIII. 総括及び結論

アルコールの脱水によりオレフィンを製造する研究に流動触媒法を適用して実験を行い、更に広範囲粒径の触媒を使用した場合の攪拌機及び多段金網併用による効果に就いて検討を加え、併せて固定触媒法による実験結果との比較を行つた。その結果を総括すると次の如くである。

先ず使用したベントナイト触媒の充填時の空間率及び形状係数を実験的に測定し、これを固定層及び流動層の圧降下を表す両式を等置した式に導入する事によつて所謂最低流動化流速を算出した。この種々の粒径の触媒に対する流動化流速の値を実際に適用するには各反応温度により異なるから当然補正值の計算を行わねばならない。実験は先ず、触媒粒径、反応温度、空間速度を種々変化させて行つたが、反応温度は何れの場合に於いても  $400^{\circ}\text{C}$  が最適値であり、触媒粒径は 100/150 mesh の場合に最も安定した流動層が得られ、これに対する最適の液換算空間速度は 1.5~2.0 である事が知られた。此の場合に得られた反応率は約 70%、Space Time Yield は約 240 である。流動触媒反応で最も問題となるのは流速と粒径の間の関係であつて、前掲の式から明らかな如く粒径の 2 乗に比例した流速を必要とする事である。粒径を常に一定に揃える事は仲々難しく又経済的にも不利であるので此の解決法として機械攪拌と多段金網を併用して実験を行つた処極めて効果があり、又、Channeling 防止にも役立つ事が認められた。又、伝熱の点でも非常に好結果を示し、触媒が比較的密度高く流動している所では略一定温度に保たれている事が分つた。

以上の流動触媒により行つた実験結果を固定触媒による夫と比較した処、単位時間、単位触媒当り 3 倍以上の Space Time Yield を収め得る事が認められた。

流動触媒反応で現在迄に工業化されたものは前述の如く、石油の接触分解、接触改質の如く短時間に触媒の再生を必要とする反応とか、 $\text{SO}_2$ 、ナフタレンの酸化の如き発熱反応にその例が多い。これ等は何れも流動触媒法の有する工業的優點を巧みに用いて効果を挙げているが、その数は前述の如き数種の反応に限られている。先にも述べた様に本研究に於けるアルコールの脱水反応は以上の如き特性をもつていない反応であるが、此の様な反応を流動触媒によつて行う場合の困難性の解決法を追求し、流動触媒法の適用範囲の拡大を目的として実験を行い以上の様な好結果が得られたわけである。更に本方法の適用範囲を大にするには未反応物の循環とか、或いは多段連続反応槽を用いる方式も考え得るであろう。

本論文は下記の学会に於ける講演を骨子としている。

日本化学会第 7 年会 (昭 29) “流動触媒に関する研究” (第 5 報)。

日本化学会第 8 年会 (昭 30) “流動触媒に関する研究” (第 7 報)。