



Title	ベンゼン中のパラフィン炭化水素の接触分解
Author(s)	久郷, 昌夫; Kugo, Masao; 藤川, 昌久 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 24, 1-16
Issue Date	1961-02-28
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40675
Type	departmental bulletin paper
File Information	24_1-16.pdf



ベンゼン中のパラフィン炭化水素の接触分解

久 郷 昌 夫

藤 川 昌 久

山 貫 章 三 郎

Catalytic Cracking of Paraffin Hydrocarbons in Benzene

Masao KUGO

Masahisa FUJIKAWA

Shosaburo YAMANUKI

Abstract

As a method to purify the benzene which contains paraffin hydrocarbons, its catalytic cracking was investigated.

Sample benzene mixed with 2 and 10% of *n*-hexane was heated at 525° to 625°C under 5 to 15 atm., while passing through a reactor packed with a catalyst such as alumina-silica (I) and silica-alumina contaminated with chrome (II).

When the catalyst (I) was used, at 1.0 to 1.6 of liquid space velocity (g/g.hr), 82 to 86% of *n*-hexane added decomposed to gaseous products such as H₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈ and C₃H₆.

The cracking reaction was recognized as the surface reaction of first order, and the activation energy based upon the resident time calculated by liquid feed was 42 kcal/mol. The activation one calculated by vapour feed under the temperature and pressure was 48 kcal/mol where no effect of pressure upon the reaction velocity constant was noted.

The activity of catalyst (II) was lower than that of catalyst (I); the maximum cracking rate obtained by (II) was 65%.

The results obtained by using pressured hydrogen denoted that there is no difference between both reaction kinetics of no and pressured hydrogen cracking, where the carbon deposit on catalyst was much less than that of no hydrogen, and the desulphurizing also remarkably occurred.

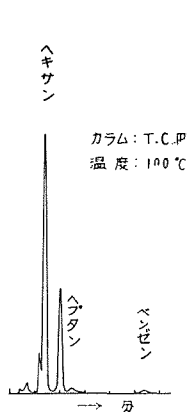
I. 序 論

今時主として合成樹脂、繊維製造の急速な増大に伴い、芳香族炭化水素の需要が急昇しつつあることは周知である。この合成原料としての芳香族炭化水素はその純度も極めて高いことが要求されており、そのため純度向上の方法も各種工業化されている。芳香族炭化水素の中ベンゼンも又その純度の高いことが要求され、Udex process 等の溶剤抽出法、或は共沸蒸留法、抽出蒸留法等が実施されている。又主として、脱硫を目的とする精製法としては Unifining、Hydrofining 等の水素処理法が工業的に行なわれている。

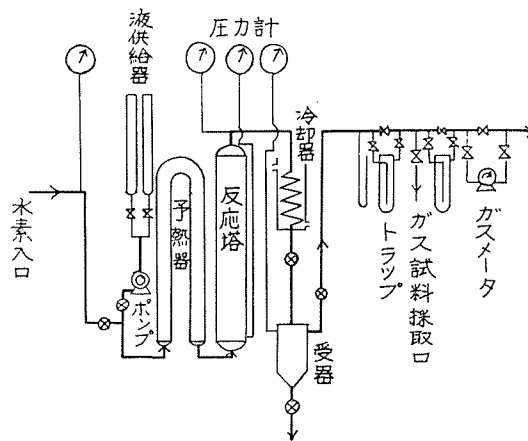
著者等は従来の上に述べたような方法の外に、ベンゼン中の純度を低下させる最も大きい成分である非芳香族炭化水素を接触分解により分解ガス化し除去することも一策であり、又これと同時に脱硫もあわせ行なうことが出来ればと考えた。もちろんこれには原料を分解温度まで加熱するに要する熱量と分解反応に要する熱量に見合う熱源が必要であり、工業化の経済的面からは種々な疑問がないわけではない。しかし本方法のようなベンゼン中の、主としてパラフィン炭化水素を接触分解により除去精製する方法が研究された結果は従来見当らないので一応これの基礎実験を行なつてみたものである。

II. 実験装置と方法

ベンゼン中に含まれるパラフィン炭化水素は主としてヘプタンであり、本実験に使用した富士製鉄室蘭製鉄所純ベンゼン1号にも僅量の *n*-ヘプタンが含まれている。本実験ではこの純ベンゼン1号にパラフィン炭化水素として *n*-ヘキサンを添加し試料とした。それはヘキサンが入手しやすかつたことと、ヘキサンがヘプタンより分解し難いので分解困難なものを試料とする立前をとつたためである。なお使用した *n*-ヘキサン (20°C での比重 0.6864, 屈折率 1.3863) の純度は第1図に示されるように若干のヘプタンその他を含んでいる。



第1図 添加ヘキサンのガスクロマト結果



第2図 接触分解実験装置

実験装置は第2図に示したような流通式接触分解装置で、反応塔は内径 20 mm, 長さ 1 m のステンレス製で、3 KW の加熱用ニクロム線を直巻きしたものであり、予熱器は内径 6 mm の普通鋼管 2 m を U 字型に曲げたものに 1 KW ニクロム線 2 列を直巻きしたものである。反応塔から生成物受器に至る配管はステンレス製を使用し、その他は銅管を用い、減圧弁以後はビニール管又はガラス管を使用した。

測温箇所は反応塔内 3 カ所で、触媒層中の上, 中, 下部である。圧力の測定は反応塔入口, 出口, 受器の 3 カ所である。

原料油供給ポンプにはディーゼル用噴射ポンプを改造して使用した。

実験方法は先ず一定量の触媒を充填し、約 10 気圧の水素気流中にて加熱還元する。還元後水素圧を下げ、加圧ポンプで液供給速度を調整しながら試料を送入し、反応塔内の圧が所定の圧力に達するまで冷却器と受器の間のバルブを閉めて置く。所定の圧になつたところで反応塔の圧を降下させない様にバルブを調節しながら受器に流出させる。受器液面計に液が出て来たならば液を抜き出し、定常状態で 45~60 分反応させて更に定常状態を確かめた上で液供給器を他方のものと切換え測定を開始する。液供給器は 2 つあつて随時切換可能である。測定は 5 分間隔で行ない、各温度、圧力、液供給速度を記録し、常に同じ条件を保つ様に注意した。又分解反応による分解生成物とガスの流れに伴って出て来るベンゼンを捕集するためにガスマーターの前にゴールドトラップを取りつけた。ガスは減圧弁で調節された後このトラップ (-10~-15°C) を通りガスマーターを経て大気中に放出される。

分解生成ガスはトラップ直後で採取して主としてヘンペル法により分析し、炭化水素ガスに対してはガスクロマトグラフ法により分析した。

液状生成物は主に、比重、屈折率等の物理恒数の測定値とガスクロマトグラフによる結果によつて分析した。

ガスクロマトグラフは炭化水素ガスには T.I.B. を充填物としキャリヤガス流速 25 cc/min で行ない、液状生成物には T.C.P. を充填物としてキャリヤガス流速 100 cc/min、カラム温度 100°C で測定した。

III. 実験結果

実験開始に当つて前に述べた試料に先だつて、先ずパラフィン炭化水素のみの分解を試み、試料としては添加剤として使用した *n*-ヘキサンを用い、550°, 575°, 600°C, 10 気圧の条件下で分解した。触媒としてはアルミナーシカ系 (F.C.C.) 触媒の 4 メッシュ通過程度の円柱状のもの 41 g 充填し、又試料供給量を約 35 g/hr としたので、*SV* は 0.85 [g/g·hr] である。

この場合の分解率の測定は送入した試料と未反応試料として受器から回収される *n*-ヘキサンの量の差から算出した。

結果は第 1 表に示す

第 1 表

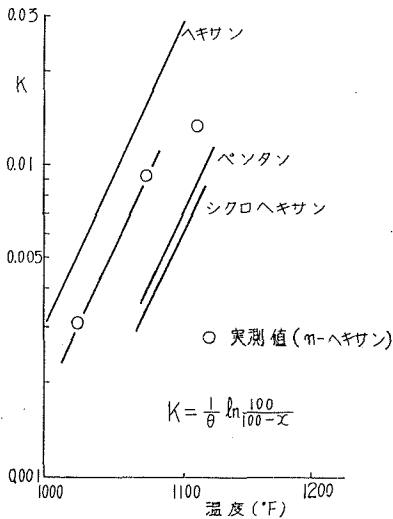
温 度	<i>SV</i> (液)	分解率 (<i>x</i>) (%)	<i>V/F'</i> (sec)	ガス発生量 (ℓ/hr)	<i>K</i> (1/sec)
550	0.871	22.5	84.8	2.49	0.0031
575	0.848	54.2	84.5	6.74	0.0092
600	0.826	65.6	84.1	11.90	0.0127

パラフィン炭化水素の分解反応は一次であり、その速度式は次式に示される¹⁾。

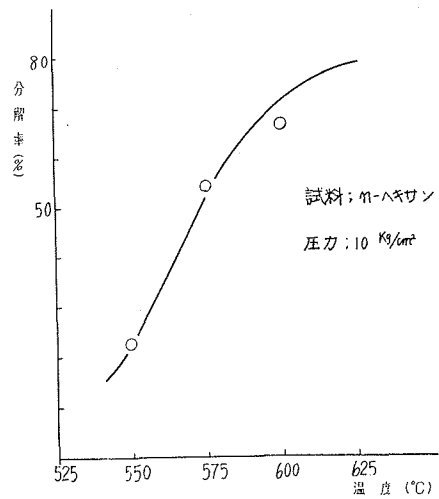
$$\ln \frac{100}{100-x} = K\theta \quad (1)$$

但し x : 分解率 [%]
 θ : 反応時間 [sec]
 K : 反応速度恒数 [1/sec]

なお、第1表中の F は供給試料油の反応温度におけるガス容積であり、 V は触媒充填層の空筒容積である。この場合(1)式の θ は V/F' で表わされるのでこれによる結果も第1表に並記した。なお、この場合触媒上に処理試料の2.5%に相当する炭素沈積が認められた。



第3図 各炭化水素クラッキングにおける反応速度恒数



第4図 ヘキサン分解における反応温度と分解率

この反応速度恒数 K と温度との関係は第3図で示されるが、この図中にペンタン、シクロヘキサンの結果¹⁾も加えた。これによると大体500°C以上では温度の上昇による速度恒数の増大が著しいことがわかる。又第4図に分解率 [%] と温度の関係を示したが、これから分解条件温度としては550~625°C附近が適当であることがわかった。これに基づいてベンゼンにヘキサンを添加した試料に対する実験は5~15気圧、550~625°Cの範囲で、また液空間速度は試料供給速度を一定にして触媒量を変えて1~3.3 [g/g·hr]の範囲で行なった。その結果を第2表に示す。

又触媒を変えてシリカクロム系触媒(H.F.触媒)を使用し、これの4メッシュ篩下6メッシュ篩上のもと、6メッシュ篩下8メッシュ篩上のもので2種についても実験した。その結果は第3表に示されている。これら2種の触媒のうち、前に用いたアルミナーシリカ系触媒の方が活性が大きく、10~15気圧、625°C、液空間速度1~1.6で82~85%の分解率を示している。

又アルミナーシリカ系触媒の場合の生成ガスの分析値を第4表に示したが、分解ガスは大

第2表 ヘキサン10% (vol) 添加試料の実験結果

温度 (°C)	圧力 (kg/cm ²)	触媒量 (W)	液空間速度 (SV)	生成物屈折率 (20°C)	生成物比重 (20°C)	分解率 (%)	速度恒数 (K)
625	5	41.0	1.047	1.4934	0.8706	58.3	0.546
		20.0	2.150	1.4920	0.8682	47.6	
		13.0	3.180	1.4916	0.8675	44.5	
	10	41.0	0.997	1.4966	0.8761	82.5	1.165
		41.0	1.090	1.4957	0.8745	75.2	
		25.0	1.624	1.4959	0.8749	76.8	
	15	30.0	1.470	1.4969	0.8766	84.7	1.700
		20.0	2.122	1.4956	0.8742	74.6	
		25.0	1.650	1.4966	0.8761	82.2	
600	5	13.0	3.180	1.4899	0.8649	31.9	0.409
		20.0	1.852	1.4898	0.8645	31.0	
		25.0	1.630	1.4906	0.8660	37.6	
	10	30.0	1.295	1.4941	0.8720	63.7	0.723
		41.0	1.070	1.4944	0.8722	65.3	
		25.0	1.520	1.4939	0.8713	61.6	
		13.0	3.126	1.4902	0.8652	34.0	
	15	41.0	1.05	1.4944	0.8723	65.7	0.784
		13.0	3.49	1.4939	0.8715	62.1	
25.0		1.65	1.4940	0.8717	62.7		
575	5	41.0	1.043	1.4887	0.8638	23.0	0.104
		30.0	1.460	1.4888	0.8630	24.2	
		25.0	1.745	1.4884	0.8623	20.8	
	10	41.0	1.070	1.4908	0.8662	39.1	0.273
		25.0	1.770	1.4894	0.8639	28.1	
		20.0	2.243	1.4896	0.8642	29.8	
		30.0	1.405	1.4896	0.8643	29.8	
	15	41.0	1.063	1.4916	0.8676	44.8	0.415
		30.0	1.471	1.4929	0.8697	54.4	
20.0		2.083	1.4909	0.8630	39.4		
25.0		1.722	1.4909	0.8630	39.4		
550	5	30.0	1.398	1.4874	0.8606	13.5	0.056
		25.0	1.630	1.4870	0.8600	14.0	
	10	41.0	1.039	1.4880	0.8616	18.2	0.082
		30.0	1.433	1.4882	0.8619	18.8	
		20.0	2.219	1.4876	0.8610	15.0	
	15	41.0	1.070	1.4893	0.8638	27.4	0.169
		25.0	1.532	1.4882	0.8620	19.7	
		20.0	2.222	1.4885	0.8625	21.7	

第3表(1) シリカ-クロム系触媒(4~6メッシュ)による実験結果

温度 (°C)	圧力 (kg/cm ²)	触媒量 (W)	液空間速度 (SV)	生成物屈析率 (20°C)	生成物比重 (20°C)	分解率 (%)
600	5	41.0	1.090	1.4922	0.8637	20.15
	10	41.0	1.020	1.4941	0.8680	43.20
	15	41.0	1.129	1.4957	0.8704	59.00
600	5	30.0	1.433	1.4921	0.8644	19.75
	10	30.0	1.353	1.4944	0.8690	43.25
	15	30.0	1.350	1.4945	0.8693	60.30
600	5	20.0	2.030	1.4918	0.8639	17.70
	10	20.0	2.082	1.4950	0.8696	41.50
	15	20.0	1.886	1.4962	0.8721	57.64
600	5	13.0	3.245	1.4918	0.8642	16.60
	10	13.0	3.238	1.4938	0.8673	36.00
	15	13.0	3.380	1.4959	0.8706	47.58
550	10	41.0	1.110	1.4907	0.8623	10.00
	10	30.0	1.500	1.4907	0.8623	9.35
	10	20.0	2.150	1.4906	0.8616	6.20
	10	13.0	3.204	1.4904	0.8611	3.10

第3表(2) シリカ-クロム系触媒(6~8メッシュ)による実験結果

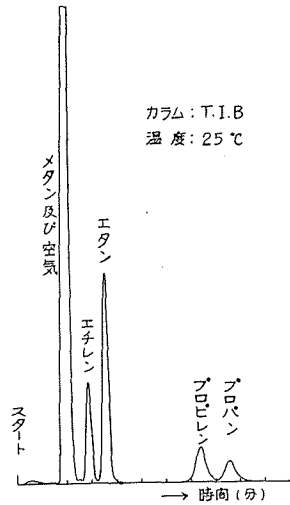
温度 (°C)	圧力 (kg/cm ²)	触媒量 (W)	液空間速度 (hr)	生成物屈析率 (20°C)	生成物比重 (20°C)	分解率 (%)
600	10	41.0	1.070	1.4925	0.8691	45.20
	10	30.0	1.433	1.4924	0.8690	42.30
	10	20.0	2.150	1.4918	0.8679	36.50
	10	13.0	3.312	1.4903	0.8653	23.40

第4表 ガス分析結果

圧力 (kg/cm ²)	温度 (°C)	液空間速度 (SV)	重炭化水素 (%)	メタン (%)	水素 (%)
5	625	1.395	8.58	49.22	42.20
	600	1.414	9.10	43.90	47.00
	625	3.260	7.60	44.00	48.40
	600	3.175	11.60	38.00	50.40
	625	1.090	5.27	46.00	48.73
10	625	1.519	6.85	37.40	55.75
	575	1.405	11.82	40.20	47.98
	600	3.126	16.62	58.20	25.18
	625	0.997	11.50	64.30	24.20
	600	1.070	16.78	58.10	25.12
15	625	3.195	8.20	59.20	32.60
	600	3.490	14.73	55.80	34.47
	625	1.650	3.12	61.30	35.58
	575	3.540	15.80	53.41	30.79

部分メタンと水素であり、その他に5~17%程度の重炭化水素ガスが含まれている。

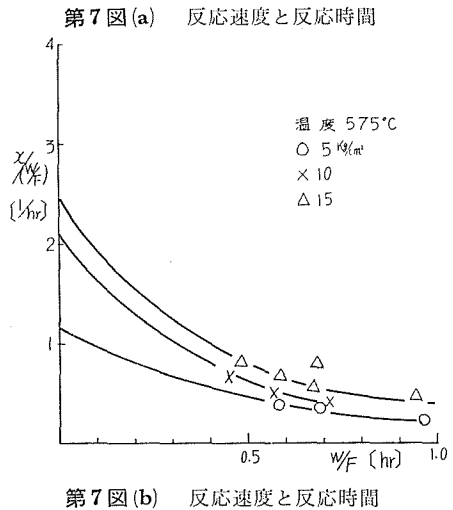
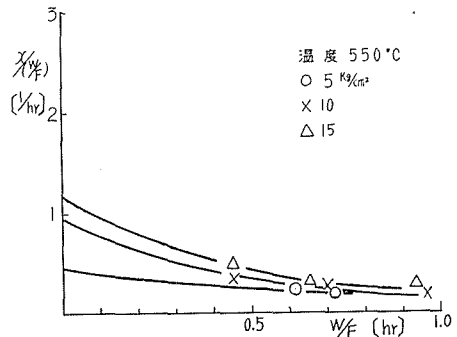
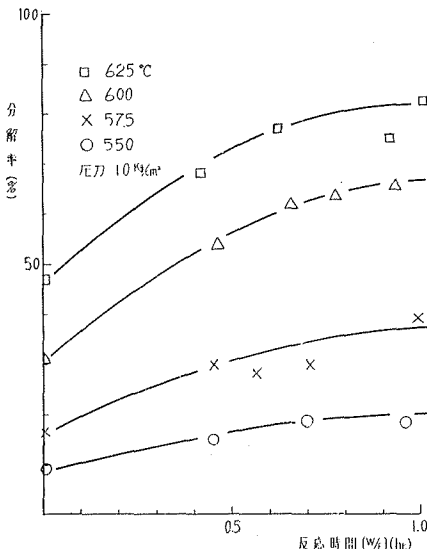
又分解ガス(トラップ通過後のもの)のガスクロマトグラフの結果の1例を第5図に示したが、これによると重炭化水素ガスとしてはエタンが最も多くエチレン、プロピレン、プロパンの順となつている。なお、トラップ中で捕集された液状生成物もガスクロマトグラフにより分析したが、そのほとんどがベンゼンであることが認められたが、600°C以上の反応温度の場合僅量のトルエン、エチルベンゼンの生成が認められた。

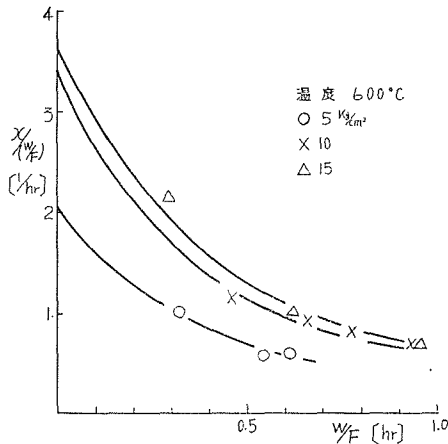


IV. 実験結果に対する考察

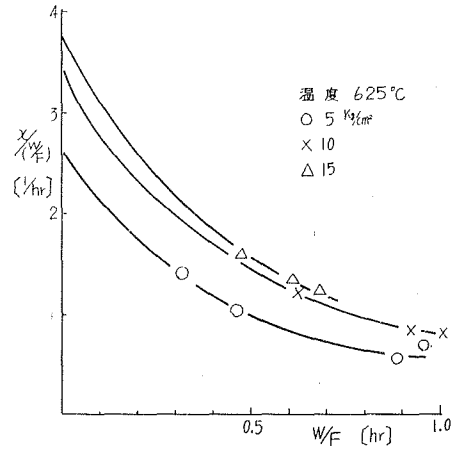
第6図に分解率と反応時間(W/F, 但し W; 触媒量 [g], F; 送入試料量 [g/hr])との関係を示したが、これによると W/F が0

である場合、即ち無触媒の場合も多少分解していることが明らかである。よつて空筒即ち無触媒の場合について実験したところ、この図の外挿値とほぼ一致する分解値を示すことが認められた。従つて反応機作の解析にあつては空筒の時の分解率を差引いたものをもつて検討することとした。先ず律速段階の決定であるが、これには数種の方法があるが本実験においては反応圧と初期反応速度(r_0)の関係から求めることとした。この初期反応速度を求めるため常法に従い $x/(W/F)$





第7図(c) 反応速度と反応時間



第7図(d) 反応速度と反応時間

第5表(a) 初期反応速度(625°C)

圧力 (kg/cm ²)	W/F(hr)	x	x/(W/F)	r ₀ (1/hr)
5	0.955	0.583	0.611	2.60
	0.461	0.476	1.031	
	0.315	0.445	1.412	
10	1.002	0.825	0.825	3.45
	0.918	0.752	0.834	
	0.626	0.768	1.224	
15	0.680	0.847	1.245	3.75
	0.471	0.745	1.585	
	0.606	0.822	1.354	

(b) 初期反応速度(600°C)

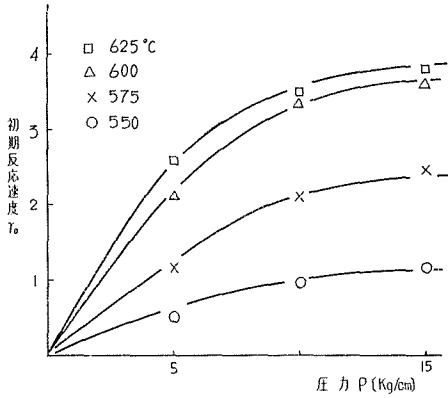
圧力 (kg/cm ²)	W/F(hr)	x	x/(W/F)	r ₀ (1/hr)
5	0.315	0.319	1.011	2.05
	0.540	0.310	0.575	
	0.614	0.376	0.613	
10	0.773	0.637	0.825	3.40
	0.935	0.653	0.699	
	0.659	0.616	0.937	
	0.320	0.340	1.061	
15	0.952	0.657	0.691	3.60
	0.287	0.621	2.165	
	0.616	0.627	1.017	

(c) 初期反応速度(575°C)

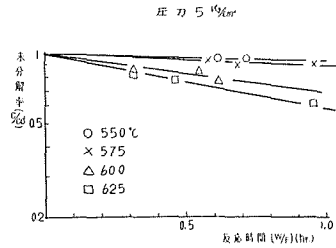
圧力 (kg/cm ²)	W/F(hr)	x	x/(W/F)	r ₀ (1/hr)
5	0.960	0.230	0.240	1.15
	0.686	0.242	0.352	
	0.581	0.208	0.358	
10	0.935	0.391	0.418	2.10
	0.566	0.281	0.496	
	0.446	0.298	0.668	
	0.712	0.298	0.418	
15	0.940	0.448	0.477	2.45
	0.680	0.544	0.800	
	0.480	0.394	0.820	
	0.581	0.394	0.677	

(d) 初期反応速度(550°C)

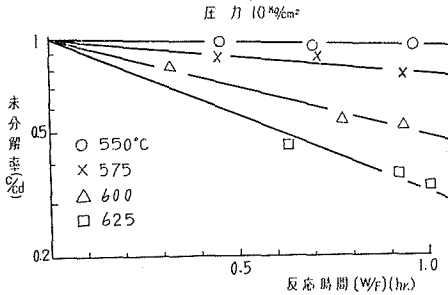
圧力 (kg/cm ²)	W/F(hr)	x	x/(W/F)	r ₀ (1/hr)
5	0.716	0.135	0.189	0.45
	0.614	0.140	0.228	
10	0.962	0.182	0.189	0.95
	0.698	0.188	0.269	
	0.451	0.150	0.332	
15	0.935	0.274	0.293	1.25
	0.653	0.197	0.302	
	0.450	0.217	0.483	



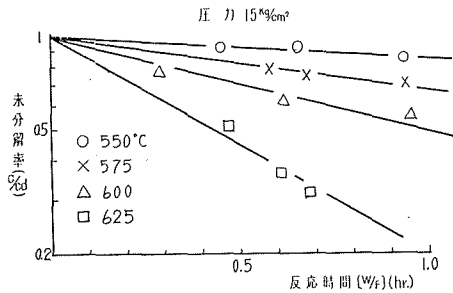
第8図 初期反応速度と反応圧



第9図(a) 反応時間と未分解率(反応速度恒数の算出)



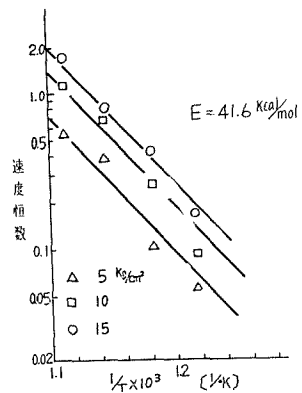
第9図(b) 反応時間と未分解率(速度恒数の算出)



第9図(c) 反応時間と未反応率(速度恒数の算出)

対 W/F の関係を第7図のように点綴して W/F が0になる点に外挿した。結果は第5表及び第7図に示されている。かく求められた初期反応速度と圧力との関係を示すと第8図のようになる。これは周知の表面反応律速(単一活性座)の曲線である。従つてベンゼン中のヘキサンの分解反応の本実験条件下での律速段階は触媒表面反応であることが明らかである。

前に述べたように $W/F=0$ においても若干の分解率が示される。この値と空筒時の分解率がほぼ一致するので、今空筒時の残余濃度 $[c_d]$ を接触反応の初期濃度と仮定し、これと任意の反応時間後の濃度 $[c]$ との比 $[c/c_d]$ を未分解率としこの未分解率と反応時間 $[W/F]$ の関係を半対数図に求めると第9図のようになり直線となる。 $\left[\frac{c}{c_d} = \exp(-K\theta) \right]$ つまり反応が一次であることを明らかにしている。次いでこの図の傾斜から反応速度恒数(第2表)を求め常法により温度の逆数と点綴したものが第10図で、これから活性化エネルギーを求めると42 kcal/molとなる。



第10図 反応速度恒数と反応温度

この様な流通系反応装置によつて化学反応を扱う場合、当然逆混合による反応生成物分布

の変化及び反応完結率の低下などが起つて来ると考えられる。そこでこの連続流通式反応装置に於いてもどの程度の逆混合が起つているかを知る必要がある。

今、流れ方向の混合を考えると、装置内濃度の時間的変化は

$$\frac{\partial c}{\partial t} = E \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} - \psi(c) \quad (2)$$

の様な物質収支の式で表わせる。

定常状態では、 $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ となるから

$$E \cdot \frac{d^2 c}{dx^2} - u \frac{dc}{dx} - \psi(c) = 0 \quad (3)$$

今の場合には

$$\psi(c) = K_1 c$$

とおけるから、等温反応に対する解は

$$\frac{c}{c_a} = \frac{4\sqrt{1+2K_1\theta/M} e^{M/2}}{(1+\sqrt{1+2K_1\theta/M})^2 e^{M\sqrt{1+2K_1\theta/M}} - (1-\sqrt{1+2K_1\theta/M})^2 e^{-M\sqrt{1+2K_1\theta/M}}} \quad (4)^{(67)}$$

ここに、 M は逆混合拡散係数を含む無次元項で

$$M = Lu/2E$$

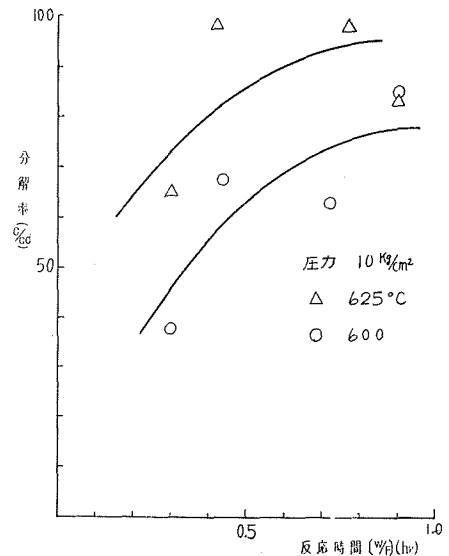
である。

$E \rightarrow 0$ の極限、即ち、逆混合の存在しない押し出し流れに対して上式は

$$\frac{c}{c_a} = \exp \cdot (-K_1\theta) \quad (5)$$

である。一方本実験結果では第9図に示される如く c/c_a と反応時間の半対数図による関係が直線であるから、流れ方向の逆混合はほとんどないと見てよいことになる。

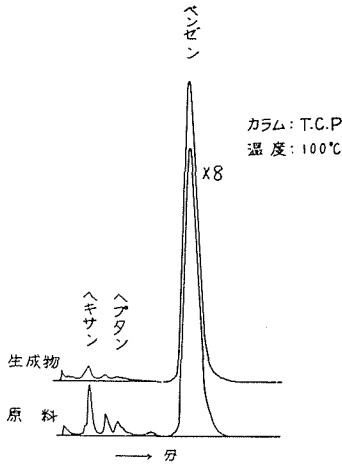
以上で一次の表面反応律速であることが明らかである。従つて初期濃度による分解率の変化はないはずであるが、一応ヘキサン2%添加試料に対して行なつた結果を附記する。この場合ヘキサン濃度が反応後に僅少となるため分析誤差が大きく測定値のバラツキが若干大きくなるが、第11図、第6表に示されるようにヘキサン10%添加の場合と同程度



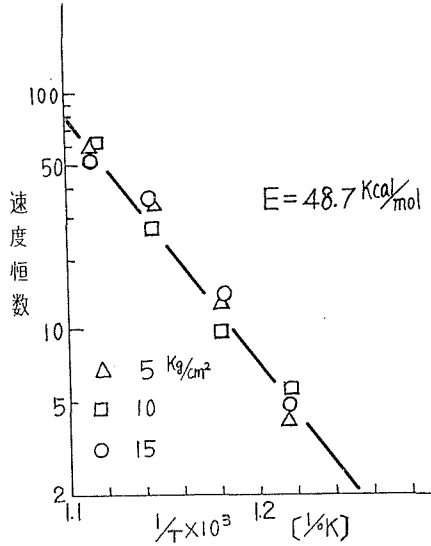
第11図 2%ヘキサン添加試料分解率

第6表 ヘキサン2% (vol) 添加試料の実験結果

圧力 (kg/cm ²)	10	10	10	10	10	10	10	10
温度 (°C)	625	600	625	600	625	600	625	600
反応時間	0.915	0.915	0.705	0.690	0.462	0.440	0.315	0.315
分解率	82.80	85.42	98.00	63.40	98.00	68.45	66.05	36.70



第12図 2% ヘキサン添加試料 分解前後の比較



第13図 ガス基準に於る速度恒数と反応温度

の分解が起つている。

なお2%程度のパラフィン炭化水素含有量は実際の場合の純度に比較的近いので、この場合の生成ベンゼンのガスクロマトによる結果の1例を第12図に示した。これでは元来ベンゼン中に含まれていたヘプタンもほとんど分解し、消失しており、大体99.8%のベンゼンが得られている。以上述べた計算は凡て液基準の送入量下に基づいている。しかし実際は気相反応であるので送入試料をその反応温度、圧力の気相容積に、圧力による圧縮係数も用いて換算した値 F' と、触媒充填層の空筒容積 V を用いて反応時間 $[V/F']$ を算出し、これを用いて改めて今迄のように作図し計算し、これから得られた反応速度恒数を温度に対し点綴すると第13図のように圧力による影響は消失し、凡て一本の直線上に乗る。この事は圧力は単に接触時間の拡大のみの効果を示すことを明らかにしている。

以上の結果からこの反応は表面反応律速で且つ単一活性座で反応が起つていることが明らかとなつたから^{2),3)}、ポテンシャル項、動力学項、吸着項等のそれぞれの因子を決定することが出来る。

即ち

$$\text{ポテンシャル項: } p_A - p_A/K_L$$

動 力 学 項: $E_A L k_s K_A$
 吸 着 項: $1 + K_A p_A + K_R p_R + K_I p_I$
 吸 着 項 指 数: 1

以上の値を反応速度式に適用すると

$$r = \frac{(p_A - p_A/K_L)(E_A L k_s K_A)}{1 + K_A p_A + K_R p_R + K_I p_I} \quad (6)$$

(6)式に於いて, $E_A \cdot L \cdot k_s \cdot K_A = c$ と置くと, c , K_L , K_A , K_R , K_I 等は温度のみの函数である。今一例として反応温度 625°C の場合について図式微分により求めた反応速度及び反応率などから各定数を決定し

$$c \left(\frac{W}{F} \right) = \frac{a a + \beta n_{A_0}}{a^2} \ln \left(\frac{n_{A_0}}{n_{A_0} - x a} \right) - \frac{\beta x}{a} \quad (7)^{1)}$$

但し $a = 1 + 1/K_L$

$$a = 1/P + K_A n_{A_0} + K_I n_I \quad \beta = K_R - K_A$$

$P =$ 全 圧

$n_{A_0} =$ 入口に於けるヘキサンのモル分率

$n_I =$ 入口に於けるベンゼンのモル分率

$x =$ ヘキサンの反応モル分率

$K_L =$ 全反応平衡定数

これらを(7)式に代入して空間速度と分解率との関係の式(8)を導くことが出来る。

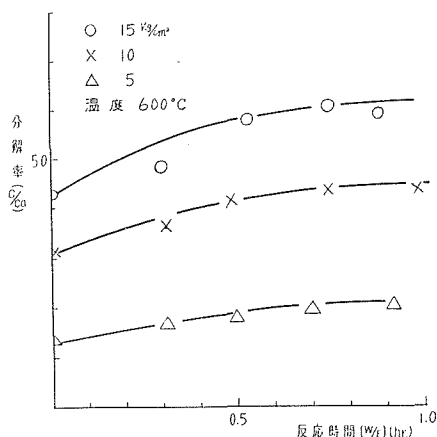
$$\frac{W}{F} = \frac{(1/p + 0.63 n_{A_0} + 0.51/n_x - 8.91 n_{A_0}) \ln \frac{n_{A_0}}{n_{A_0} - x} + 8.91 x}{3.3 \times 10^{-4}} \quad (8)$$

従つて(8)式から初濃度を変えた場合に希望する分解率を得るために必要である触媒の量, 液供給速度を知ることが出来るわけである。その一例を次の第7表に示す。

第7表 温度 625°C の時

圧 力	$W/F \left(\frac{\text{g} \cdot \text{hr}}{\text{g}} \right)$	$W/F \left(\frac{\text{g} \cdot \text{hr}}{\text{mol}} \right)$ obs	$W/F \left(\frac{\text{g} \cdot \text{hr}}{\text{mol}} \right)$ cal
5	0.955	10.40×10^2	11.54×10^2
10	0.918	9.95	9.67
15	0.680	7.39	7.73

次にシリカクロム系触媒を用いた場合の反応律速を調べると, 前触媒と同様表面反応律速で一次



第14図 反応時間と分解率(シリカクロム触媒使用)

反応であることが明らかであつた。又反応生成物も同一であつたので、一応反応機構も同じと推定出来るので、これには触れないで、この触媒の有効係数を求める事と、この触媒による脱硫率を検討することとする。

分解率と反応時間との関係を第 14 図に示す。各々の触媒径の反応速度を 600°C, 10 atm の場合について図式微分により求めると右の表の如くなる。

W/F	反 応 速 度 [1/hr]	
50	4~6 メツシュ	6~8 メツシュ
	0.9×10^{-4}	1.2×10^{-4}

いま同一組成で粒子径のみ異なる触媒を用いて、同一反応を同一の条件で実験すると、この 2 つの粒子の有効係数 $[E_A]$ の

比は反応速度 $[r]$ の比に等しく、またモジュラス $[m]$ の比は直径 $[D_p]$ の比に等しくなる。

$$\left. \begin{aligned} E_{A_1}/E_{A_2} &= r_1/r_2 = b \\ m_1/m_2 &= D_{P_1}/D_{P_2} = a \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

(9) を $E_A = (3/m^2)(m \coth m - 1)$ に代入すると次のようになる。

$$am_2 \coth am_2 - 1 = ba^2(m_2 \coth m_2 - 1) \quad (10)$$

従つて (10) 式から m_2 が求まり、(9) 式から m_1 が得られ、ついで E_{A_1} および E_{A_2} が算出される。即ち、4~6 メツシュ触媒、及び 6~8 メツシュの触媒の平均粒径実測値はそれぞれ $D_{P_1} = 0.00447 m$, $D_{P_2} = 0.00301 m$ であるから

$$b = \frac{r_1}{r_2} = \frac{E_{A_1}}{E_{A_2}} = \frac{0.9}{1.2} = 0.75 \quad (11)$$

$$a = \frac{m_1}{m_2}$$

$$1/a = \frac{m_2}{m_1} = \frac{D_{P_2}}{D_{P_1}} = \frac{0.00301}{0.00447} = 0.673 \quad (12)$$

となる。 $b = \frac{E_{A_1}}{E_{A_2}} = 0.75$ の時 $\frac{m_2}{m_1} = 0.673$ に対する m_1 の値を求めると $m_1 = 7.0^{(5)}$ となり、又 $m_1 = 7.0$ に対する E_{A_1} の値は $E_{A_1} = 0.365$ となる⁵⁾。

従つて式から $m_2 = 0.471$ となり、この $m_2 = 0.471$ に対する E_{A_2} の値を求めると $E_{A_2} = 0.500$ となる。依つてこの触媒の有効係数は 600°C, 10 atm, $W/F = 50$ の時 (g·hr/gmol) の条件下では第 8

第 8 表 触媒の有効係数

触媒の種類	4~6 メツシュ	6~8 メツシュ
直 径 $\times 10^3$	4.47 m	3.01 m
反 応 速 度	0.9×10^{-4}	1.2×10^{-4}
有 効 係 数	0.365	0.500

表のようになる。

普通接触分解は触媒寿命の関係上後で述べるように水素気流下で行なわれるべきものである。その場合の脱硫効果を検討するため、4~6 メツシュシリカークロム系触媒を用いて水添脱硫を行なつた結果を報告する。

液空間速度を 1.5, 原料対水素の比を 1:2.4 (モル比) として実験を行なった。硫黄分析法としては全硫黄量測定ランプ法を採用した。元来ランプ法は芳香族系油に対してはその燃焼の困難性により煤が発生するためあまり適用されていない。この煤発生を防止する方法としては試料の加熱或はアルコール配合法等が行なわれている。本実験においても各種の方法を実施してみたが、アルコール配合法では同一試料量の燃焼に長時間を要する不利があり、結局試料瓶を湯浴上で適当な温度に加熱すると共に、一次空気を試料瓶中に圧送入して試料を噴出燃焼させると同時に二次空気を排気側からアスピレーターで吸引する方式により短時間に多量の試料を完全燃焼させることを見出した。吸収液としては 0.063 *N* の炭酸ソーダ水溶液を用い、吸収後は 0.063 *N* の塩酸水溶液で滴定した。結果を第 9 表に示した。

この結果では水素処理圧力の増大と共に脱硫率は増加しており大体 15 気圧の水素下では 50% の硫黄が除去されている。元来本実験に使用した試料ベンゼンは既に硫酸処理脱硫したものであるから第 9 表に示される如く 0.012% の全硫黄分で少ないものである。従つてこれを処理してその約

半分が除去されているのであるから、更に硫黄分の多い試料では脱硫率は大きく増大することが予測される。従つて次に述べる触媒寿命の点からも当然実際的には水素の或程度の加圧下に接触分解されるものであるから、その場合にはここで述べたようにパラフィンの分解除去と共に当然相当程度の脱硫効果も期待することが出来ることは明らかである。

第 9 表 脱 硫 結 果

試 料	全硫黄分 (%)	脱 硫 率 (%)
未 処 理 試 料	0.012	—
水 理 5 気 圧	0.0069	42.5
素 圧 10 "	0.0061	49.0
処 力 15 "	0.0059	52.6

第 10 表 加 圧 水 素 下 反 応 分 解 率

温 度 (°C)	反 応 時 間 (hr)	水 素 量 (<i>l</i> /hr)	ヘキサ ン 濃 度 (vol %)	分 解 率 (%)	水 素 / 試 料 油 (モル 比)	速 度 恒 数
550	0.944	32.0	6.15	44.5	2.62	0.10
	0.675	28.4	7.45	27.5	2.33	
	0.500	26.9	6.79	32.1	2.25	
575	0.671	34.5	5.65	43.5	2.82	0.26
	0.529	26.9	5.25	47.5	2.25	
	0.322	32.3	6.57	34.3	2.65	
600	0.650	38.2	3.82	61.8	3.12	0.50
	0.480	30.6	4.32	56.8	2.51	
	0.322	28.4	4.64	53.6	2.33	
625	0.714	38.1	1.14	88.6	3.10	1.07
	0.500	33.0	1.77	82.4	2.71	
	0.300	30.6	3.48	65.2	2.51	

第II表 触媒附着炭素物質残渣

実験条件	通油量 (gr)	充填触媒量 (gr)	残渣 (gr)	実験条件	通油量 (gr)	充填触媒量 (gr)	残渣 (gr)
加圧無水 素反応	511	41	6.0	加圧水 素下反応	600	41	0.7
	498	30	5.5		410	30	0.2
	477	20	5.0		540	20	0.5
	581	13	5.0		440	13	0.3

[反応圧 15 kg/cm², 温度 550~625°C]

最後にしばしば述べて来た加圧水素気流下での接触分解であるが、この場合には触媒上の沈積炭素が予想した如く非常に減少することが認められた。加圧水素下における実験結果を第10表に示すが、15気圧下に550~625°Cの各実験を実施した後触媒上に沈積した炭素残渣の量を無水素の場合と比較した結果を第11表に表した。これによれば炭素沈積量は1/10から1/20に減少していることが明らかである。更に加圧水素気流下での接触分解と無水素の場合の反応機作に差異があるか否かを検討したが第10表に示される如く反応速度恒数にも殆んど差がなく、この恒数と温度との関係から認められた活性化エネルギー値も48.2 kcal/molで無水素の場合と殆んど同一値を示し、結局両者の反応機作の上には差がないことが認められた。

V. 総括

ベンゼン精製の一手段として不純物の大部分を占めるパラフィン炭化水素を接触分解し除去することを企図し、純ベンゼン1号に*n*-ヘキサンを添加し、この分解をアルミナーシリカ系(F.C.C.)触媒及びシルカークロム系(H.F.)触媒の2種を用いて実験した。

1. アルミナーシリカ系触媒では625°C, 10~15気圧, 液としてのSV [1/hr] 1~1.6で82~85%の分解率を示し、シルカークロム系触媒では65%前後で分解活性が低い事が示された。
2. シルカークロム系触媒の粒度を4~6メッシュ, 6~8メッシュの2種類使用して実験したところ、触媒有効係数がそれぞれ0.37, 0.50で粒度の小さい方が当然大きい、この触媒自体の低活性のため大きい差は認められなかった。
3. 接触分解反応の反応機作を検討したところ、この実験条件下では表面反応律速の一次反応であり、加圧水素気流下での接触分解反応も同一機作であることが認められた。
4. 液基準の反応時間に基づく反応速度恒数と温度の関係からは活性化エネルギーとして42 kcal/molが算出されたが、反応温度、圧力に対応する圧縮係数を入れたガス基準の反応時間に基づく反応速度と温度の関係からは48 kcal/molの活性化エネルギーが算出され、この場合反応圧力の速度恒数に及ぼす影響は消滅し、圧力に関係なく凡ての速度恒数は一本の直線上に乗ることが認められた。
5. 加圧水素下での接触分解では脱硫効果が著しく、硫酸処理した純ベンゼン1号でもその50%の硫黄が除去されていることから含硫量の多い原料に対しては更に大きい脱硫効果が

期待された。

6. 加圧水素下での操作の場合、触媒上に沈積する炭素物質の量が著しく減少することが認められ、工業的に実施する場合は前の脱硫効果も考慮に入れて加圧水素下で操作されるべきであることが示された。

7. 分解生成物中、ガス状生成物の過半は水素とメタンであり、これに少量のエタン、エチレン、プロピレン、プロパンの存在が認められ、液状生成物の中でも 600°C 以上での処理の場合、微量のトルエンとエチルベンゼンの生成が認められた。

終りのぞみ本実験遂行に多大の御尽力を得た助手大塚嘉子氏及び当時 4 年目学生であつた久保久明君に深く感謝の意を表わすと共に、試料を提供していただいた富士製鉄室蘭製鉄所に対し厚く御礼を申し上げる次第である。

文 献

- 1) 林喜世茂：「化学」, **13**, No. 5, 16 (1958).
- 2) Hougen, O. A.: "Reaction Kinetics in Chemical Engineering", Chem. Eng. Prog., Monog. Series, No. 1, P. 42 (1953).
- 3) Hougen, O. A.: Z. Elektrochem., **57**, 481 (1953).
- 4) Hougen, O. A. & Watson, K. M.: "Chemical Process Principles", Part 3, P. 927 (1947).
- 5) *ibid*, P. 998 (1947).
- 6) Danckwerts, P. V.: Chem. Eng. Sci., **2**, 1 (1953).
- 7) 矢木 栄・他：化学工学, **18**, 507 (1955).