



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	石炭系水素化油の芳香族化に関する研究
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, 35, 1-26
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40753
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_1-26.pdf



石炭系水素化油の芳香族化に関する研究

久 郷 昌 夫
藤 川 昌 久
大 塚 嘉 亨

Aromatization of Hydrocracked Naphtha from Creosote Oil

Masao KUGO
Masahisa FUJIKAWA
Yosinobu OHTSUKA

Abstract

An investigation on the aromatization of n-hexane and naphtha which was fractionated from the hydrocracked products of creosote oil was carried out by using a flow-type reactor packed with a catalyst, which was made by the calcination of alumina impregnated with ammonium molybdate. The reaction temperature, pressure and space velocity were 500 to 650°C, 10 to 30 atm. and 0.3 to 1.9 g/g.h., respectively.

In the aromatization of n-hexane, the higher the temperature, the higher was the concentration of benzene in the liquid product. But the yield of liquid product was so lower at the higher temperature that the yield of benzene was 21% of the maximum value at 550°C. In the general the yield of benzene increased with the lowering of pressure and the enlargement of space velocity.

The rate of benzene formation was not so high at the initial period of the reaction, but gradually ascended to a certain limit as passing of the reaction time. At the initial period an isomerisation reaction identified with the increasing of isoparaffins in the liquid product, seemed to occur so remarkably, but it disappeared as passing of the time in which the cracking reaction accompanied with a large gas formation developed.

In a viewpoint of the reaction kinetics it would be denoted that both reactions of aromatization and cracking could not be of first orders, but the latter might be of an order as being more than second.

In the reaction of the naphtha were used two samples of which the aromatic contents were 6.5 as well as 20.5%. These two samples gave the same yield of aromatics under the same condition of reaction, as to show the initial concentration of aromatics having no effects on the yield. The affections of pressure, temperature and space velocity on the reaction were almost the same of those in the aromatization of n-hexane.

1. 序 説

本研究は当研究室と武谷研究室との協同で行なわれた石炭の高圧水素化によるケミカルズの製造に関する研究の一環をなすものである。当研究室の分担は高圧水素化粗油および二次水素化油からの軽質油分中より芳香族炭化水素 (B, T, X) を出来るだけ高収率で分離精製することであった。そのため石油工業において既に工業的に実施されている hydroforming, platforming 等の改質操作を水素化軽質油にも適用して芳香族炭化水素の収量を増大することを企図するのは当然と考えられるので、まず水素化物の芳香族化反応の基礎研究に着手することにした。しかし実際には石炭水素化油は勿論、一次水素化油も本実験に使用するに十分な量を入手することが不可能であったので、結局北海道炭礦汽船 K.K. 石炭化学研究所よりクレオソート油の高圧水素化油を入手し、その適当な留分に対し実験を行なったのみである。本報告は従ってその結果を述べるにとどまるが、その実験に先立ちパラフィン炭化水素 (n-ヘキサン) の芳香族化実験を行ない、環化反応機構解明の一資料を得ることも企図したので、その結果もあわせて報告する。

2. 実験装置と方法

実験装置は Fig. 1 に示した流通式接触反応装置である。反応塔は内径 32 mm, 高さ 1300 mm の耐熱鋼 (SEH-5) 製で、この上部約 1 m の部分に内径 30 mm, 高さ 35 mm の触媒支持籠 9 個 (見掛けの高さ 405 mm, 実際の使用部分は 315 mm, 内容積 168 mℓ) を持ち、この下部は約 30 cm の予熱部となっている。この予熱部は銅 (CUB-1) 製で円柱のまわりに幅 5 mm の溝

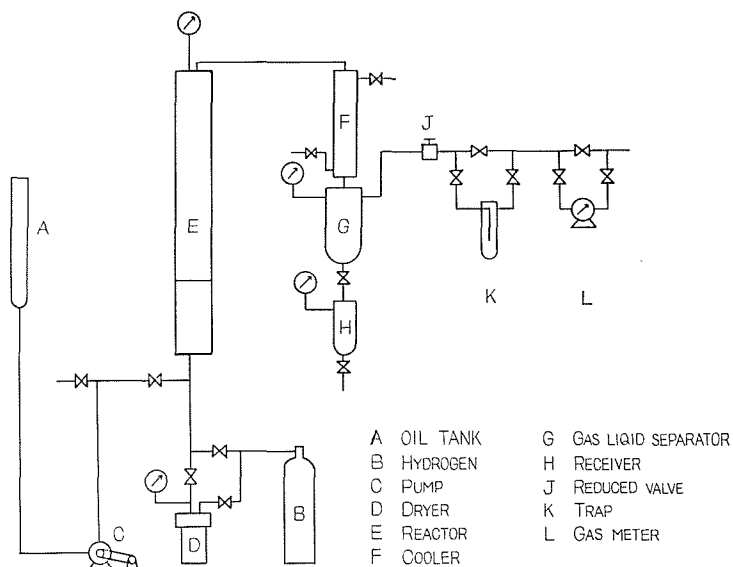


Fig. 1. Flow diagram of apparatus

が5 mm のピッチで30 巻巻かれている。材質が銅製であるのは膨脹係数が反応筒材質より7割程度大きいので、加熱時に密着し冷却時に隙間が大きくなり掃除等のための引き出しが容易になるためである。予熱器と反応筒内壁との隙間は常温時に0.15 mm 程度である。反応塔上下端よりそれぞれ温度計保護管を挿入し、上端部からのもの(外径10 mm)は触媒充填籠の支持を兼ねる。

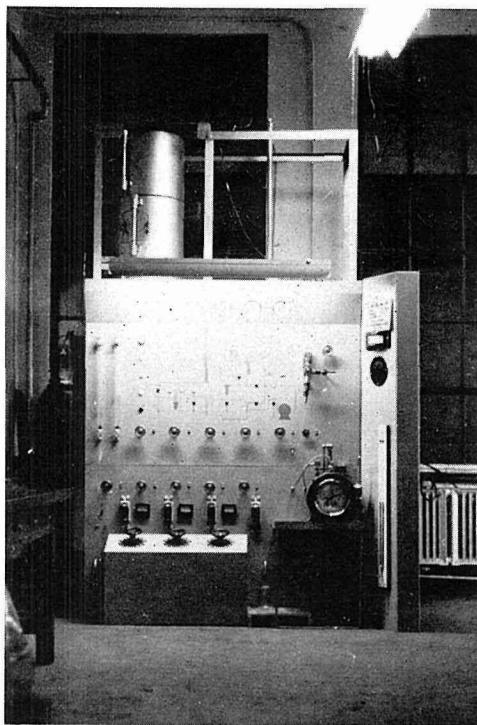
反応塔は3個の電気炉(予熱部1 KW, 反応塔本体1.5 KW 2個)によって外熱され、各加熱器は200 V, 2 KW のスライダックにより調節される。反応塔内および加熱炉の温度測定はアルメルクロメル熱電対を用い塔内温度は3点測定している。

冷却器は水冷二重管で、内径4 mm, 長さ1300 mm の不銹鋼(SUS-8)管に長さ1000 mm の外管をつけたもので、高圧受器は内径65 mm 長さ400 mm の不銹鋼(SUS-3)製で、また低圧受器は内径40 mm, 長さ200 mm の鋼(STH-55)製である。圧力調整弁は0~100 気圧の内圧自動調整弁(村上製作所製EM型)である。脱水器は内容積1500 ml のものである。試料供給ポンプはディーゼル機関用噴射ポンプを改造製作したもので、配管は加熱部はSUS-7管, その他は鋼管, 銅管を使用している。

これらの装置は横1800 mm, 高さ1800 mm の架台に取り付けられ、架台前面500 mm の位置に計器盤を取り付けてある。(写真)

実験操作は一定量の触媒を充填した後、触媒を活性化するため450~460°Cの水素気流中で2~3時間還元する。活性化が完了後、水素加圧下に加熱し、所定の実験条件に到達した後、ポンプにより試料の注入を開始する。水素と試料の流量を所定のモル比になるように調節し、定常状態に達するまで約1時間半から2時間運転する。整定条件で一定時間運転して反応生成物採取する。反応生成物は水冷されて高圧受器に入り、ガス状生成物は圧力自動調整弁で減圧後、氷-食塩のコールドトラップに入る。さらにガスマーターで計量され一部採取して分析する。液状生成物は高圧受器から低圧受器へ移された後取り出され、トラップの液と共に分析される。

液状生成物の分析にはガスクロマトグラフとカットウィンケル試薬法を用い、ガスはヘンペルガス分析法によった。



Experimental apparatus

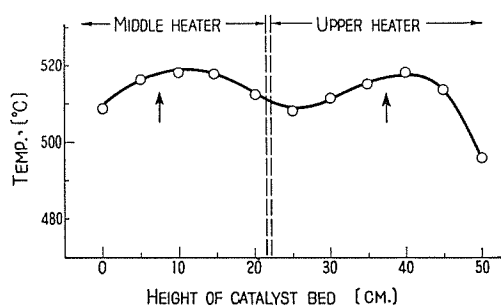


Fig. 2. Temperature distribution in catalyst bed

反応塔本体は2個の電気炉によって加熱されているが、触媒層内の温度分布を出来るだけ一樣になるように操作した。しかし2個の炉の継ぎ目での温度低下は免かれず、Fig. 2の如き温度分布を示した。そこで反応温度の測定は、触媒層の最高温度を測定するため、図示せる如く各電気炉における中央の位置で測定した。

3. n-ヘキサンの環化

実験に使用した試料は市販のn-ヘキサンであるため、主成分のヘキサンの外にn-ヘプタン、3-メチルペンタン、2-メチルペンタンならびに少量のベンゼンを含んでいる。組成をTable 1に示し、そのガスクロマトグラフをFig. 3に示す。

触媒として、i) シリカ-アルミナ触媒、ii) シリカ-アルミナにモリブデン酸アンモニウムを浸着せし

Table 1. Composition of Sample Oil

	[wt %]
n-Hexane	49.5
n-Heptane	26.3
3-Methyl pentane	12.0
2-Methyl pentane	8.35
Benzene	3.85

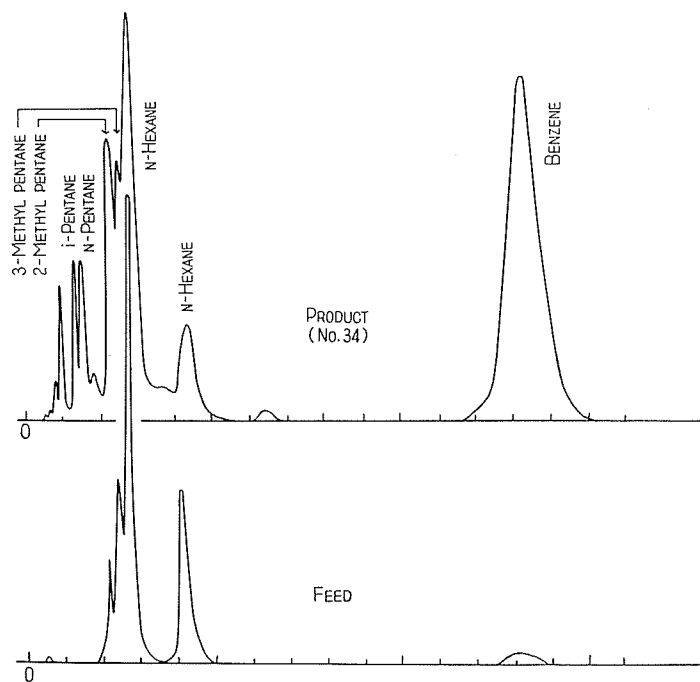


Fig. 3. Gas chromatograms of feed and product oil

め、これを焼成した触媒, iii) モリブデン-アルミナ触媒等について検討したが, i), ii) は活性を示さず, 結局 iii) を使用することとした。これは東亜燃料(株)の Fluid hydroforming に用いられているもので, 組成は MoO_3 : 8.0%, Al_2O_3 : 92% であり, Table 2 に示すような粒径分布を持っている。これを固定床にて使用するため, 触媒 100 g 当りにベントナイト 15 g を加え, 7 mm 径×7 mm 高さの円柱状に成型して使用した。この活性化には, 温度 450

°C, 圧力 5 kg/cm² で水素還元を 3~4 時間行なったが, それらについては Table 3 に記載した。

触媒の寿命をみるために, 通油量と反応率の関係を求めたが, その結果は Table 4 と Fig. 4 に示されている。すなわちごく初期だけ活性が高いが, その後は通油量を増大しても大体 1,600 g までは大きい変化が認められないので約 1,600 g ごとに触媒を取り替えることにした。

Table 2. Size Distribution of MoO_3 - Al_2O_3 Catalyst

Range of dia. [Mesh]	[wt %]	Oversize cumulative percentage
~ 65	0.2	0.2
65~100	0.5	0.7
100~150	5.8	6.5
150~170	9.0	15.5
170~200	11.5	27.0
200~250	54.0	81.0
250~	19.0	100.0

Table 3. Activation of Catalysts

No.	Weight of catalyst [g]	Volume of hydrogen [ℓ] _{NTP}	Temp. [°C]	Pressure [kg/cm ²]	Time [hr]
4	93.0	21.3	467	4.5	3.5
5	96.0	22.3	450	5.0	4.0
6	61.8	49.8	462	5.5	4.0
7	30.1	19.3	465	7.0	3.5
8	42.1		465		3.0
9	97.2	33.2	463	7.0	4.0
10	97.7	30.2	465	5.5	3.5
11	97.9	27.0	463	6.5	4.0
12	97.8	47.4	470	5.5	3.5
13	97.1	41.3	465	5.5	3.5
14	97.7	36.5	466	5.5	3.5

Table 4. Life Test of Catalysts

No.	Feed oil [g]	Recovery of liquid product [wt %]	Concn. of benzene [wt %]	Yield of benzene [%]
16	81.6	55.2	28.5	15.8
18	148.9	54.8	24.0	13.2
22	349.4	55.8	23.2	12.9
25	550.0	51.8	23.9	12.4
27	698.9	52.3	25.2	13.2
28	1,571.0	83.7	14.1	11.8

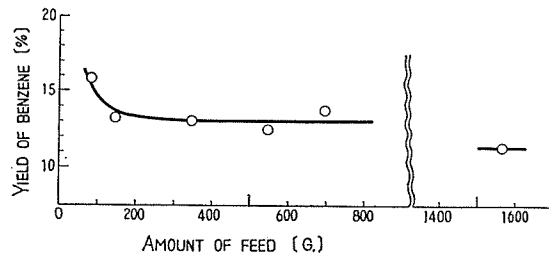


Fig. 4. Life test of catalyst (Temp. 550°C, pressure 10 kg/cm²)

3.1. 予備試験

この反応の最適条件を求めるため予備的に温度条件を検討した。条件は圧力 (=10 kg/cm²), S.V.(=0.5 g/g·hr), 水素と試料のモル比 (=3.0) を一定として温度のみを変えた。結果を Table 5 と Fig. 5 に示したが、これら結果から温度条件として 530, 550, 570 °C をとることにした。

Table 5. Affection of Reaction Temperature (Pressure = 10 kg/cm², S.V.=0.5 g/g·hr, Mol. ratio=3.0)

No.	Temp. [°C]	Recovery of liquid product [%]	Concn. of benzene [wt %]	Yield of benzene [%]
30	515	74.4	10.6	7.87
31	535	69.6	15.2	10.6
35	550	53.8	27.6	14.8
34	570	38.3	45.8	17.6

Table 6. Results for Rate Controlling Step (Temp.=550°C, Pressure=10 kg/cm²)

No.	Feed rate [g/hr]	Weight of catalyst [g]	S.V. [g/g·hr]	Recovery of liquid product [%]	Concn. of benzene [wt %]	Yield of benzene [%]
32	17.1	30.1	0.568	45.2	28.1	12.7
33	21.7	42.1	0.515	50.4	30.2	15.2
29	32.3	61.8	0.515	59.4	28.6	16.9
35	46.4	97.2	0.468	56.9	27.6	15.7

さらにこの反応における拡散抵抗を検討するため試料供給量 F を変化し、同時にこの時の触媒量 W を変化して、一定の W/F ($W/F=2$) における実験を行ない、その反応率を求めた。結果を Table 6 と Fig. 6 に示した。すなわち $W/F=2$ の附近においては、また 530~570°C 近傍においては、試料供給量を 1 時間当り 25 g 以上で実験すると拡散抵抗を無視し得るものと考えられる。

3.2. 実験結果と考察

以上の予備実験の結果より下記条件における環化反応を行なった。

反応温度	530, 550, 570 °C
反応圧力	10, 20, 30 kg/cm ²
S.V.	0.3, 0.5, 0.8, 1.2, 1.9

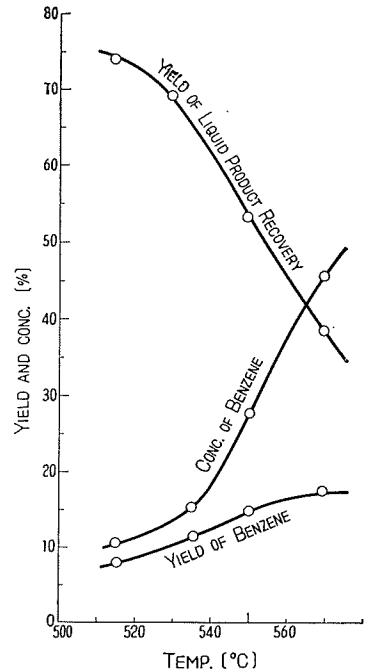


Fig. 5. Affection of reaction on temperature (Pressure 10 kg/cm², S.V. 0.5, mol ratio 3.0)

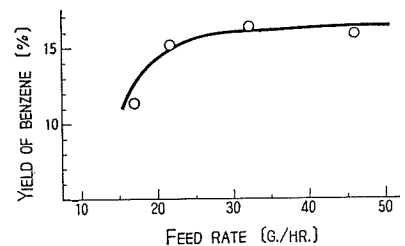


Fig. 6. Relation of benzene yield to feed rate (Temp. 550°C, pressure 10 kg/cm²)

$S.V.$ 値を正確に上記の値に整定させることが困難であるため、予定した $S.V.$ より多少ずれた値に定常状態が落ちついている。結果を Table 7 に示した。また生成油のガスクロマトグラフを Fig. 3 に示してある。

実験結果より供給液に対するベンゼンその他の収率を計算して Table 7 に示した。この時の各収率の計算は下記の通りである。

$$\text{ベンゼン収率 [wt \%]} = (\text{液回収率}) \times (\text{ベンゼン濃度})$$

$$\text{パラフィン残存率 [wt \%]} = (\text{液回収率}) \times [100 - (\text{ベンゼン濃度})]$$

$$\text{ガス化および損失率 [wt \%]} = 100 - (\text{液回収率})$$

ベンゼン収率およびパラフィン残存率と $S.V.$ との関係を Fig. 7, 8 に示した。本実験条件下で得られた最高のベンゼン収率は 550°C , 10 kg/cm^2 , $S.V.=0.38$ の場合で約 21% に達している。両図を比較すると、これらの条件において供給液中のパラフィンがベンゼン生成量に比し非常

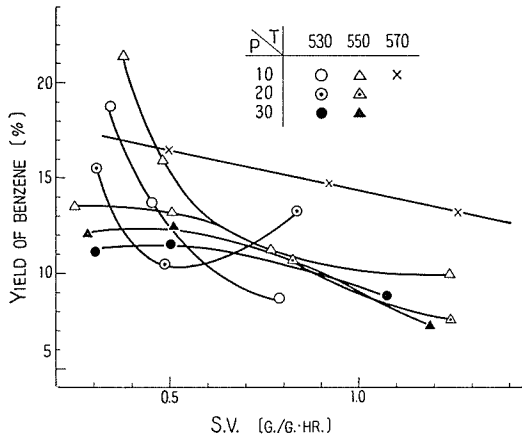


Fig. 7. Yield of benzene in n-hexane aromatization

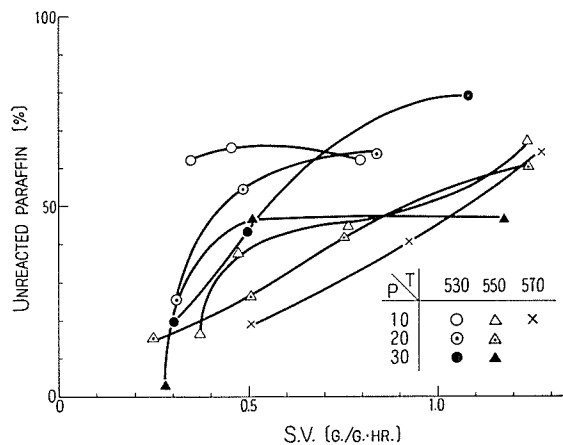


Fig. 8. Amount of unreacted paraffin in n-hexane aromatization

Table 7. Results of Aromatization

No.	Temp. [°C]	Pres- sure [kg/ cm ²]	No. of catalyst	Reac- tion time [min]	Mole ratio	Weight of feed [g]	Weight of liquid recov- ered [g]	Liquid recov- ery [%]	Composition of liquid				
									Ben- zen	n- Heptane	n- Hexane	2-Methyl pentane	3-Methyl pentane
41	530	10	10-3	75	4.31	41.5	33.8	81.4	23.1	5.56	24.7	19.5	15.9
43	"	10	10-5	60	3.08	43.4	34.4	79.3	17.4	14.3	37.1	12.5	15.0
46	"	10	11-2	60	3.72	77.2	55.0	71.4	12.3	12.8	39.9	17.9	14.1
42	"	15	10-4	60	3.24	29.5	23.7	80.3	25.0	6.39	26.9	16.6	14.8
45	"	20	11-1	60	2.95	29.9	12.4	41.4	37.8	2.66	17.8	15.5	12.5
44	"	20	10-6	60	3.27	46.8	30.7	65.6	16.1	9.60	31.9	16.5	17.4
64	"	20	14-2	60	2.69	81.2	63.1	77.7	17.3	14.8	33.5	15.9	15.9
51	"	30	12-1	90	2.19	44.0	13.9	31.5	35.7	7.08	23.3	11.9	12.0
57	"	30	13-1	120	3.56	96.2	54.3	56.5	20.6	9.32	28.0	18.8	16.4
65	"	30	14-3	30	4.00	52.2	45.7	87.5	9.32	20.6	45.3	8.77	15.0
39	550	10	10-1	60	2.00	36.5	13.8	37.8	56.7	2.72	14.2	9.32	8.36
35	"	10	9-2	75	3.35	58.0	31.2	53.8	29.5	6.26	26.2	16.2	13.6
40	"	10	10-2	60	2.78	74.8	41.6	55.7	20.0	9.30	32.4	14.9	15.0
54	"	10	12-4	45	2.42	91.8	72.0	78.5	12.8	15.0	40.4	10.7	18.1
62	"	10	13-6	20	2.97	62.2	58.3	93.7	7.26	21.4	43.5	11.7	15.4
52	"	20	12-2	120	1.16	47.9	14.0	29.2	46.4	4.28	19.3	11.4	7.50
36	"	20	9-3	60	2.60	49.0	19.6	40.0	32.9	5.72	26.1	15.3	11.4
47	"	20	11-3	56	3.58	74.6	39.5	53.0	20.1	9.45	30.9	16.2	13.4
55	"	20	12-5	30	2.69	60.7	41.6	68.4	11.1	15.2	38.9	13.8	15.1
61	"	20	13-5	30	3.78	85.8	78.4	91.4	7.08	21.0	45.2	11.1	13.0
53	"	30	12-3	120	1.49	54.8	8.4	15.3	78.8	1.97	8.06	4.38	4.08
58	"	30	13-2	120	1.90	98.7	59.2	59.9	20.9	15.2	37.4	8.55	15.3
48	"	30	11-4	60	3.42	70.7	26.8	38.0					
56	"	30	12-6	45	2.76	86.8	47.0	54.2	13.5	14.7	36.3	14.5	14.5
60	"	30	13-4	20	2.90	67.3	61.9	92.0	5.82	19.8	46.1	9.25	15.1
34	570	10	9-1	60	2.96	48.2	17.4	36.2	45.8	5.21	22.4	9.99	7.95
63	"	10	14-1	60	3.27	88.9	49.8	56.3	26.2	11.2	32.3	11.6	14.4
59	"	10	13-3	38	3.68	78.1	60.8	77.8	16.6	17.1	41.2	9.60	13.4
49	"	20	11-5	67	3.51	142.8	46.7	32.8	19.7	12.0	35.1	11.7	13.7
50	"	30	11-6	60	3.81	130.1	39.5	30.4	17.8	12.2	37.9	10.8	14.0

に減少している。これは環化反応と共に熱分解によりガス化反応および炭化反応がかなり進行するものと考えられる。その一例は、より高温の570°C、10 kg/cm²の条件でS.V.=0.5でベンゼン収率に比しパラフィン残存率が低い。これは強い熱分解によるガス化、炭化反応が優勢であることを如実に示している。また圧力の影響は低いほどベンゼン生成に有利である。

ベンゼン収率におよぼす諸因子の影響について、統計的手法を用いて検討を行なった。反

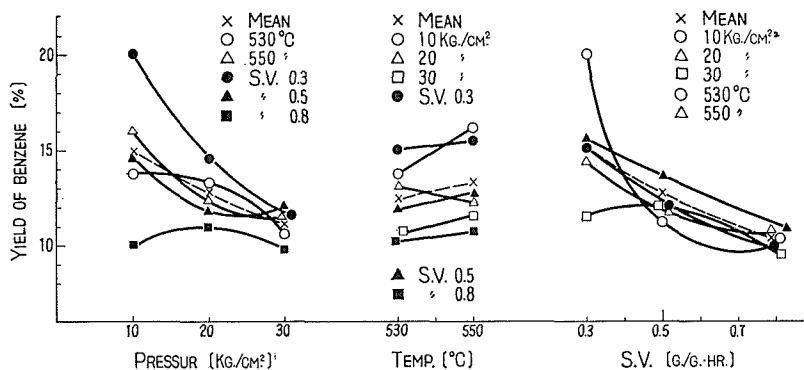
of n-Hexane (1)

product			Composition of produced gas			S.V. [g/g-hr]	Yields of products [%]						Gasification and loss
n-Pentane	i-Pentane	Other	H ₂	CH ₄	C _m H _n		Benzene	n-Heptane	n-Hexane	C ₆ paraffin	C ₅ paraffin	Total paraffin	
4.55	3.53	3.16	69.8	27.5	2.7	0.339	18.8	4.5	21.1	28.8	6.6	62.5	18.7
1.63	1.18	0.89	82.5	16.3	1.2	0.444	13.8	11.4	29.4	21.8	2.2	65.5	20.7
1.74	0.95	0.31	83.1	14.7	2.2	0.788	8.8	9.1	28.5	22.9	1.9	62.7	28.5
4.85	3.86	1.60	68.4	28.9	2.7	0.303	20.1	1.5	21.6	25.2	7.0	60.3	19.6
6.08	4.94	2.72	55.4	41.8	2.8	0.306	15.7	1.1	7.4	11.6	4.6	25.8	58.5
3.49	2.19	2.82	60.9	38.1	1.0	0.479	10.6	6.3	2.1	22.1	3.7	55.0	34.4
1.29	1.03	1.18	70.0	28.9	1.1	0.832	13.4	11.5	2.6	24.0	1.8	64.1	22.5
5.15	3.57	1.30	53.1	45.6	1.2	0.300	11.2	2.1	7.4	10.7	2.7	20.3	68.5
3.38	2.50	1.00	58.9	38.1	3.0	0.493	11.6	5.3	15.8	19.9	3.3	44.9	43.5
0.39	0.25	0.37	86.9	10.5	2.6	1.070	9.1	18.0	39.7	20.8	0.6	79.4	11.5
3.85	3.17	1.70	54.0	41.9	4.1	0.373	21.4	1.0	5.4	6.7	2.6	16.4	62.3
4.01	2.78	1.45	61.3	35.4	3.3	0.477	15.9	3.4	14.1	16.0	3.7	38.0	46.1
3.35	2.64	2.41	65.3	33.3	1.5	0.765	11.2	5.2	18.0	15.6	3.3	44.5	44.3
1.30	0.96	0.74	74.1	24.0	1.9	1.240	10.0	11.8	31.7	22.6	1.8	68.5	21.5
0.38	0.28	0.08	90.6	7.7	1.7	1.910	6.8	20.0	40.7	15.4	0.6	86.9	6.3
4.50	4.24	2.38	34.4	64.1	1.6	0.244	13.5	1.2	5.6	5.5	2.6	15.6	70.9
5.20	2.54	0.84	54.9	43.9	1.2	0.504	13.2	2.3	10.4	10.8	3.1	26.8	60.0
4.64	3.83	1.48	67.5	31.3	1.2	0.815	10.7	5.0	16.4	15.7	4.5	42.3	47.0
2.64	1.69	1.57	73.3	24.6	2.1	1.243	7.6	10.4	26.6	19.7	3.0	60.7	31.7
0.95	0.81	0.86	87.2	11.5	1.3	1.750	6.5	19.2	41.3	22.0	1.6	84.9	8.6
1.67	1.03	0.06	33.7	65.4	0.9	0.282	21.0	0.3	1.2	1.3	0.4	3.2	84.8
0.92	0.77	0.96	50.1	49.1	0.8	0.505	12.5	9.1	22.4	14.3	1.0	47.4	40.1
			69.3	26.4	1.2	0.723							
3.75	2.02	0.73	74.1	24.0	1.9	1.185	7.3	15.7	19.6	8.0	3.1	46.8	45.9
1.31	0.98	1.64	82.8	16.0	1.2	2.070	5.4	18.2	42.4	22.4	2.1	86.6	8.1
3.58	3.16	1.91	58.1	46.2	3.5	0.496	16.6	1.9	8.1	6.5	2.4	19.6	63.8
2.75	1.50	0.05	60.7	35.7	3.6	0.915	14.7	6.3	18.2	14.6	2.4	41.6	43.7
0.57	0.57	0.96	79.2	19.0	1.9	1.260	13.1	13.3	32.1	17.9	8.9	64.9	22.0
3.75	2.83	1.22	71.8	25.8	2.4	1.310	6.4	3.9	11.5	8.4	2.2	26.4	67.2
3.08	2.15	2.07	64.1	33.2	2.7	1.330	5.4	3.7	11.5	7.5	1.6	25.0	69.6

応圧力 3 水準 (10, 20, 30 kg/cm²) 反応温度 2 水準 (530, 550°C), S.V. 3 水準 (0.3, 0.5, 0.8) の 3 元配置法により分散分析表を求め、Table 8 に示した。圧力と S.V. および圧力と S.V. の交互作用が有意となった。すなわち圧力の低い方、S.V. の小さい方がベンゼン収率が良く、圧力と S.V. の交互作用が有意ということは低圧でも接触時間が短いと不利であることを示している。また圧力と温度の交互作用が検出されないことより、この反応の最適点が 550°C, 10 kg/

Table 8. Analysis of Variance—Yield of Benzene in n-Hexane Aromatization

Source	S.S.	d.f.	m.s.	F	F (0.05)	F (0.01)
Temp.	355.6	1	355.6	2.42	7.71	21.2
Pressurer	4,390.3	2	2,195.2	15.1*	6.94	18.0
S.V.	6,916.0	2	3,458.0	23.8**	6.94	18.0
T×P	743.8	2	371.9	2.56	6.94	18.0
T×S.V.	215.1	4	53.8	—		
P×S.V.	4,751.7	2	2,375.9	16.3*	6.94	18.0
E	661.5	4	145.6			
Total	18,034.0	17				

**Fig. 9.** Effects of temperature, pressure and S.V. on yield of benzene

cm²にあることがいえる。これら諸因子の影響を図示すると Fig. 9 の如くになっている。

これまでベンゼン収率 [wt %] を検討したが、この反応の機構等を考えるためベンゼン生成反応のみでなく副反応も考え、反応条件による各成分の変化を濃度 [mol/mol] により検討しベンゼン転化率、未反応率、ガス化率等を計算した。

この反応は併発反応でつぎの各反応が起っているものとする。



このうち主反応は (1) のベンゼン生成反応であり、(2) の熱分解反応が併発して、(1) が妨げられるものと考え、また少量の脱メチル反応 (3) と異性化反応 (4) も起っていると考えた。そこで、生成物を生成液中のベンゼン (B)、未反応パラフィン (A)、ガス化生成物 (G) に分け、さらに生成物中の n-パラフィン (P)、C₆、C₇ パラフィンおよび i-ヘキサン (I) を各条件において供給試料 1 mol に対する収率 [mol/mol] として計算し Table 9 および Fig. 10 に示した。この時の

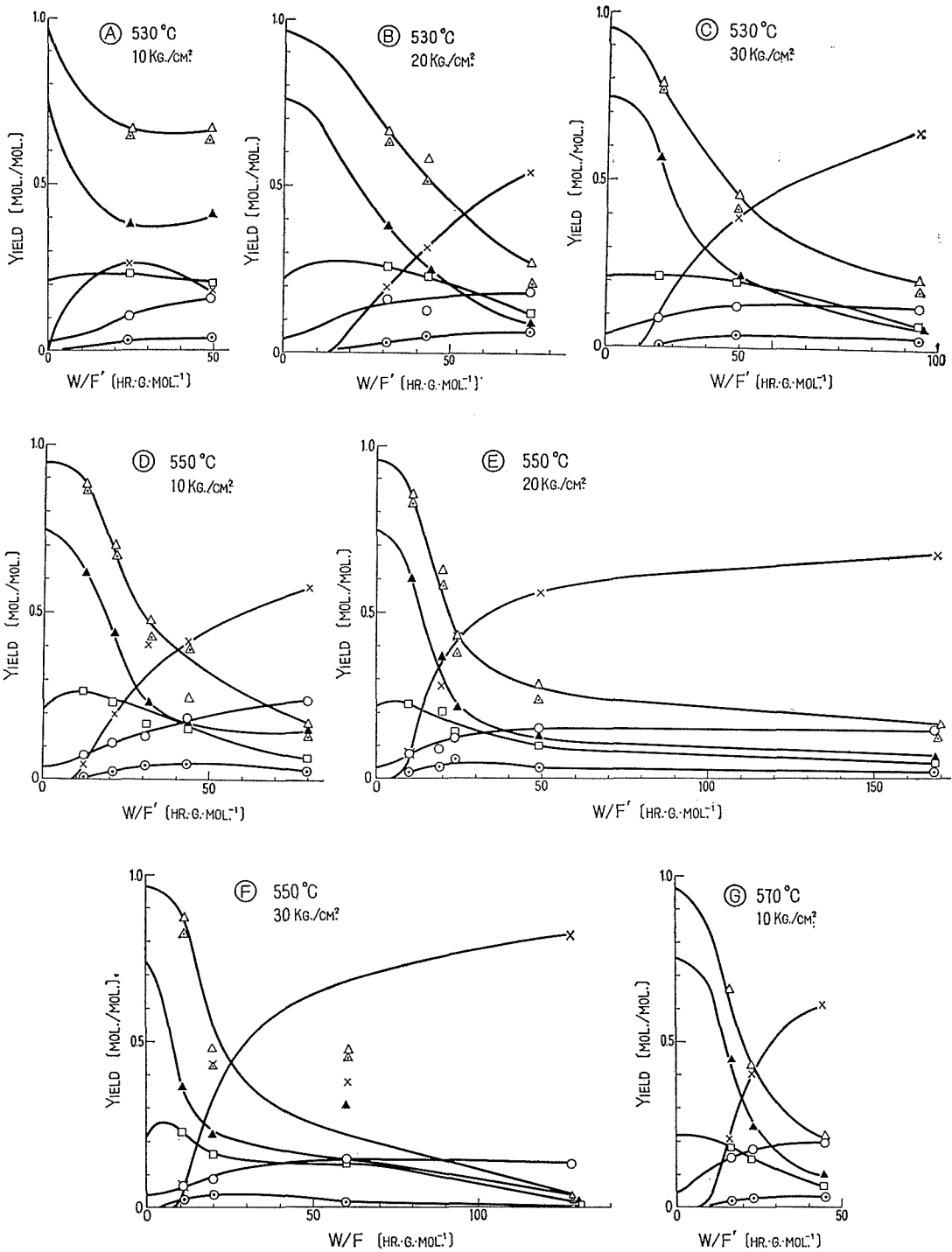


Fig. 10. Yields of products in *n*-hexane aromatization

- Benzen □ i-Hexane ▲ n-Paraffin △ C₆+C₇
- C₅ △ Unreacted × Gasification

Table 9. Results of Aromatization

No.	Feed [mol/hr] F	Total feed [mol/hr] F'	Residence time [g·hr/mol] W/F'	Concentration [mol/mol]						
				Feed	Benzene	Uncon- verted	n-Paraffin	C ₆ +7C- Paraffin	i-Hexane	C ₅ - Paraffin
				C_{A_0}	C_B	C_A	C_{PN}	$C_{C_{6,7}}$	C_I	C_{C_5}
41	0.465	1.97	49.6	0.180	0.0405	0.124	0.0465	0.103	0.0563	0.0153
43	0.488	1.99	49.1	0.234	0.0385	0.163	0.0990	0.155	0.0550	0.0068
46	0.865	4.07	24.1	0.203	0.0213	0.136	0.0795	0.130	0.0501	0.0050
42	0.331	1.40	69.7	0.226	0.0555	0.150	0.0636	0.125	0.0625	0.0205
45	0.335	1.32	74.1	0.243	0.0454	0.0700	0.0216	0.0525	0.0304	0.0144
44	0.526	2.25	43.4	0.224	0.0281	0.133	0.0538	0.118	0.0537	0.0108
64	0.910	3.14	31.1	0.276	0.0445	0.190	0.108	0.180	0.0742	0.0060
51	0.328	1.05	94.2	0.299	0.0402	0.0666	0.0300	0.0545	0.0244	0.0106
57	0.540	2.46	39.5	0.210	0.0292	0.102	0.0462	0.0916	0.0451	0.0090
65	1.17	5.85	16.7	0.191	0.0188	0.160	0.114	0.157	0.0433	0.0137
39	0.409	1.23	79.6	0.318	0.0815	0.0582	0.0218	0.0447	0.0230	0.0110
35	0.520	2.26	43.0	0.220	0.0417	0.0910	0.0406	0.0786	0.0382	0.0103
40	0.839	3.17	30.8	0.252	0.0330	0.122	0.0615	0.107	0.0455	0.0109
54	1.37	4.70	20.8	0.279	0.0335	0.203	0.127	0.195	0.0683	0.0064
62	2.09	8.29	11.8	0.241	0.0197	0.221	0.154	0.219	0.0664	0.0019
52	0.269	0.580	169.0	0.442	0.0717	0.0766	0.0322	0.0587	0.0264	0.0146
36	0.550	1.98	49.1	0.266	0.0417	0.0780	0.0352	0.0664	0.0330	0.0107
47	0.897	4.11	23.8	0.208	0.0266	0.0964	0.0466	0.0824	0.0324	0.0122
55	1.36	5.02	19.5	0.259	0.0236	0.169	0.100	0.156	0.0555	0.0100
61	1.92	9.20	10.6	0.200	0.0153	0.178	0.125	0.173	0.0496	0.0042
53	0.307	0.765	178.0	0.384	0.0559	0.0136	0.0614	0.0116	0.0474	0.0021
58	0.553	1.60	60.6	0.330	0.0497	0.166	0.108	0.0159	0.0510	0.0047
48	0.793	3.50	28.0	0.216						
56	1.30	4.88	20.1	0.254	0.0222	0.128	0.0592	0.116	0.0431	0.0103
60	2.26	8.85	11.0	0.245	0.0157	0.225	0.153	0.214	0.0595	0.0067
34	0.545	2.16	45.0	0.239	0.0472	0.0513	0.0251	0.0420	0.0168	0.0075
63	0.997	4.25	23.0	0.224	0.0395	0.995	0.0572	0.0927	0.0353	0.0069
59	1.28	6.01	16.2	0.204	0.0314	0.140	0.0961	0.136	0.0398	0.0023
49	1.60	7.21	13.6	0.212	0.0164	0.0602	0.0342	0.0532	0.0191	0.0060
50	1.46	7.02	13.9	0.199	0.0128	0.0537	0.0316	0.0481	0.0162	0.0041

滞留時間 θ [g·hr/mol] を

$$\theta = W/F' = \text{触媒量 [g]/(試量+水素) 供給量 [mol/hr.]}$$

として計算した。これらの結果は本実験のいずれの条件においても同様な傾向を示している。すなわちいずれの反応条件においても初期におけるベンゼン生成の反応速度は著しく緩慢であり、ある時間経過後その生成反応が進行し、滞留時間の増大とともに飽和値に達するような傾

of n-Hexane (2)

Yields of products [mol/mol]							Conversion to benzene [mol/mol]	Unconversion of feed [mol/mol]	Gasification of feed [mol/mol]
Benzene	Unconverted	n-Paraffin	C ₆ +C ₇ -Paraffin	i-Hexane	C ₅ -Paraffin	Gasification			
<i>B</i>	<i>A</i>	<i>P_N</i>	<i>C_{6,7}</i>	<i>I</i>	<i>C₅</i>	<i>G</i>	<i>x</i>	<i>C_A/C_{A₀}</i>	<i>C_G/C_{A₀}</i>
0.215	0.660	0.250	0.549	0.300	0.081	0.126	0.178	0.690	0.132
0.157	0.662	0.404	0.630	0.224	0.036	0.180	0.118	0.695	0.187
0.100	0.639	0.375	0.621	0.236	0.024	0.260	0.059	0.668	0.272
0.234	0.632	0.270	0.532	0.264	0.086	0.132	0.199	0.664	0.138
0.179	0.276	0.085	0.207	0.120	0.057	0.545	0.141	0.288	0.568
0.120	0.570	0.230	0.503	0.230	0.045	0.310	0.080	0.595	0.315
0.153	0.656	0.374	0.622	0.026	0.022	0.192	0.114	0.688	0.201
0.128	0.213	0.096	0.174	0.078	0.034	0.660	0.088	0.223	0.689
0.133	0.464	0.210	0.418	0.206	0.041	0.400	0.093	0.485	0.418
0.094	0.797	0.571	0.786	0.216	0.007	0.110	0.052	0.839	0.114
0.246	0.175	0.066	0.134	0.069	0.033	0.580	0.208	0.183	0.608
0.181	0.396	0.176	0.342	0.166	0.045	0.423	0.143	0.414	0.442
0.127	0.462	0.253	0.404	0.172	0.041	0.412	0.087	0.485	0.430
0.114	0.695	0.434	0.666	0.233	0.022	0.191	0.074	0.728	0.200
0.078	0.875	0.610	0.866	0.262	0.008	0.047	0.036	0.915	0.049
0.155	0.166	0.070	0.127	0.057	0.031	0.680	0.118	0.173	0.710
0.150	0.281	0.127	0.238	0.109	0.038	0.570	0.110	0.293	0.595
0.121	0.441	0.213	0.377	0.148	0.056	0.437	0.081	0.463	0.457
0.087	0.624	0.370	0.575	0.205	0.037	0.289	0.046	0.653	0.302
0.074	0.855	0.600	0.827	0.228	0.020	0.072	0.031	0.892	0.075
0.139	0.034	0.015	0.029	0.012	0.005	0.826	0.100	0.035	0.865
0.144	0.482	0.312	0.461	0.148	0.014	0.375	0.105	0.503	0.392
0.084	0.480	0.223	0.437	0.162	0.039	0.437	0.042	0.502	0.456
0.061	0.876	0.060	0.832	0.232	0.026	0.063	0.018	0.917	0.066
0.187	0.204	0.100	0.168	0.068	0.030	0.610	0.151	0.215	0.644
0.169	0.425	0.244	0.394	0.150	0.030	0.406	0.132	0.444	0.426
0.148	0.657	0.450	0.637	0.186	0.011	0.196	0.107	0.685	0.205
0.074	0.271	0.154	0.240	0.086	0.027	0.654	0.031	0.284	0.684
0.062	0.258	0.152	0.231	0.078	0.020	0.679	0.019	0.270	0.710

向がみられる。ガス化の反応は条件により速度は異なるが、ベンゼン生成反応の進行と共に急激に増大する傾向がみられる。また(4)の異性化反応が僅かながら初期に認められるが、これによりベンゼン生成反応が著しく妨げられるとも考えられない。しかしこのイソパラフィンの生成は 550°C, 10 kg/cm² においては初期に比較的著しい。またこの一旦増大した異性体はその後時間の経過とともに高温ほど著しく減少している。ガスが略々同様の傾向にあることから主

として異性体がガス化しているか、或は異性体の過程を径てガス化しているものと考えられないこともない。また C_5 が時間の増大とともに生成していることから (3) の脱メチル反応も除々ではあるが進行するものと考えられる。

いま (3)(4) の反応を無視して (1)(2) についてのみ反応速度を考える。任意の時間 $\theta = W/F$ におけるベンゼン濃度 C_B 、ガス濃度 C_G 、未反応パラフィン濃度 C_A とすると次式のように考えられ、

$$r_1 = dC_B/d\theta = k_1 C_A^m \quad (5)$$

$$r_2 = dC_G/d\theta = k_2 C_A^n \quad (6)$$

また両者の生成量がパラフィンの分解に等しいので

$$\begin{aligned} -dC_A/d\theta &= r_1 + r_2 \\ &= k_1 C_A^m + k_2 C_A^n \end{aligned} \quad (7)$$

いま両反応共に一次反応とし、 $m=n=1$ とおいて積分すると、パラフィン未反応率は

$$C_A/C_{A_0} = e^{-(k_1+k_2)\theta} \quad (8)$$

となる。

(8) 式と (5) 式より次式が得られ、

$$dC_B/d\theta = k_1 C_{A_0} e^{-(k_1+k_2)\theta}$$

積分してベンゼン転化率で表すと

$$\frac{C_B - C_{B_0}}{C_{A_0}} = \left(\frac{k_1}{k_1 + k_2} \right) \left\{ 1 - e^{-(k_1+k_2)\theta} \right\} \quad (9)$$

となる。

(8) 式と (6) 式より

$$dC_G/d\theta = k_2 C_{A_0} e^{-(k_1+k_2)\theta}$$

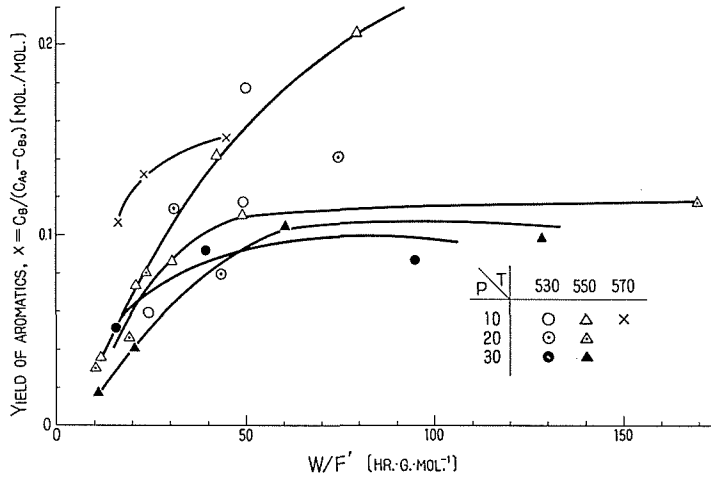
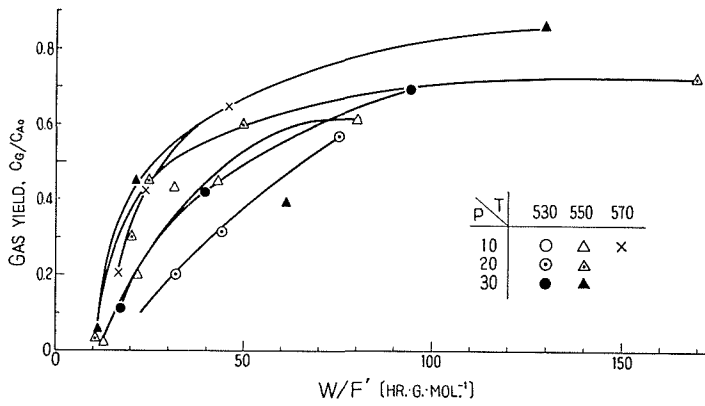
となり、これを積分し、初期ガス濃度 $C_{G_0}=0$ であるからガス化率について

$$\frac{C_G}{C_{A_0}} = \left(\frac{k_2}{k_1 + k_2} \right) \left\{ 1 - e^{-(k_1+k_2)\theta} \right\} \quad (10)$$

となる。

実験結果より未反応率 C_A/C_{A_0} を時間 $\theta = W/F$ に対して Semi-log 紙にプロットしたところ完全な直線関係は得られず、両反応共に一次であるとの仮定は立てられなかつた。また未反応の n-パラフィンについても、また未反応の C_6 、 C_7 パラフィンについても同様にその未反応率と時間の間に Semi-log 紙上で直線関係が得られなかつた。従ってベンゼン転化率、ガス化率を時間に対し図示した Fig. 11, 12 では (9)(10) 式を満足しないことが明らかである。

これまでパラフィンの接触分解を研究し、この反応は一次であることが明らかにされている。そこで (6) 式で $n=1$ とし、これを (5) 式との比をとると

Fig. 11. Variation of benzene yield by W/F' Fig. 12. Variation of gas yield by W/F'

$$dC_B/dC_G = \frac{k_1}{k_2} C_A^{m-1} \quad (11)$$

すなわちベンゼン転化速度とガス化速度との比と C_A の関係を求めて $m-1$ を求めることが出来るわけであるが、結果は負数となった。これは $m < 1$ 、又は n が 1 より大きい場合が考えられる。一方 m については (5) 式の関係を図示して見掛けの m を求めたところ大体 1.5~2.0 であろうとみなされる結果を得たので、仮定した $n=1$ が誤りであろうと推定され、 $n=2\sim 2.5$ 位になっているわけである。すなわち濃度には液として回収出来なかつたものをつたため、損失並びに熱分解により炭化したものを含んでいる事がこの結果を招いた一因であろうが、以上の反応が併発する場合、次数差 $m-n$ が負となることは更に反応機作上研究すべき余地のあるものとする。また一般に云われているように、 n -ヘキサンの環化反応は低圧側が有利であり、ガス化、炭化等の熱分解反応が余り起らない程度に高温側が有利であるといえる。

4. 水素添加油の芳香族化

実験に使用した試料はクレオソート油を水素添加して得たナフサ留分を、硫酸洗滌法等によってオレフィンならびに大部分の芳香族炭化水素、酸性油、塩基性油等を除去精製したのち蒸溜により沸点範囲 80~150°C の部分のみカットしたもので、芳香族成分は 20.3% と 6.5% の 2 種の試料でその性状を Table 10 に示し、またそのガスクロマトグラフを Fig. 13, 14 に示した。

触媒は粒状の活性アルミナ (水沢化学製, ネオビード C-4B) にモリブデン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を浸着したものを使用した。製法は 6~10 メッシュの活性アルミナ 500 g をモリブデン酸アンモニウム 15% 溶液 500 cc に浸して吸着させ、脱水乾燥後、触媒焼成器で 700°C, 3 時間焼成して活性アルミナに吸着しているモリブデン酸アンモニウムを酸化モリブデンに酸化した。この触媒の活性化は反応塔に充填した後に、水素ガス気流中で 450°C 前後、5 kg/cm² で 3~4 時間還元する方法をとった。使用した触媒のそれぞれの活性化条件を Table 11 に示した。

触媒の寿命を調べるため通油量と芳香族収率の関係を求めた。この結果を Table 12 に示

Table 10. Characteristics of Naphtha

	Density d_4^{20}	Ref. Index N_D^{20}	Composition [%]					Temp. [°C]		
			Paraffin & Naphtene	Aromatics	Olefine	Acidic oil	Basic oil	Initial b.p.	50% b.p.	End point
Sample A	0.7627	1.4343	79.7	20.3	—	—	—	32	108	168
Sample B	0.8100	1.4204	93.5	6.5	—	—	—	58.5	108.5	176.5
Raw material	0.8168	—	40.4	42.5	10.4	2.2	4.2	50	135	300

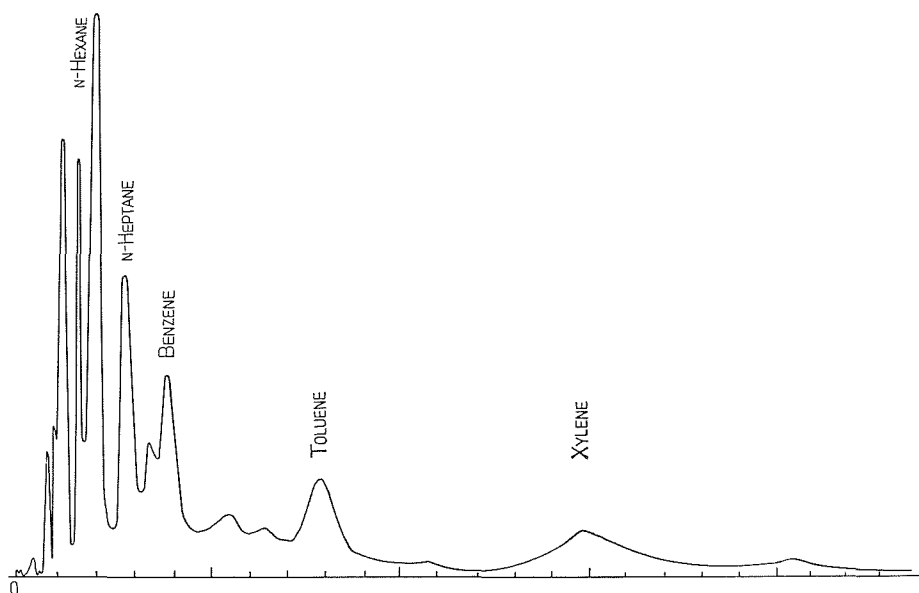


Fig. 13. Gas chromatogram of naphtha (Sample A)

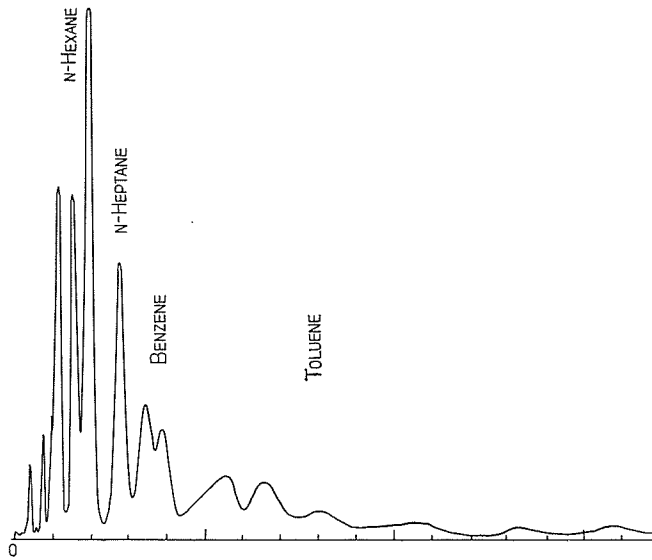


Fig. 14. Gas chromatogram of naphtha (Sample B)

Table 11. Activation of Catalysts

No.	Weight [g]	Hydrogen [ℓ]	Temp. [°C]	Pressure [kg/cm ²]	Time [hr]
4	145.9	56.0	434	5	4.0
5	145.9	29.0	456	5	4.0
6	144.4	55.4	441	5	3.5
7	146.0	49.5	440	5	4.0
8	148.1	30.2	465	5	3.5
9	150.5	80.4	470	5	3.5
10	143.1	41.2	475	5	3.5
11	142.9	38.0	462	5	3.5
12	147.0	33.5	477	5	4.0
13	141.8	54.1	478	5	3.0
14	146.4	43.5	480	5	3.5

Table 12. Life Test of Catalysts

No.	Temp. [°C]	Pressure [kg/cm ²]	Feed [g]	S.V. [g/g·hr]	Recovery of liquid [%]	Concn. of aromatics [%]	Yield of aromatics [%]
06	600	50	504.1	1.48	40.2	87.9	35.7
31	550	50	711.1	1.47	76.9	50.6	39.0
08	550	50	1160.3	1.43	77.8	52.3	40.6
09	550	50	1367.3	0.669	76.9	33.4	25.7

したが、実験試料不足のため充分の検討は出来ず、大約供給量 1,000 g までは触媒活性の低下は認められないものとして、原料油供給量 1,000 g を越えるごとに触媒を取り替えることにした。

4.1. 予備実験

この反応における拡散抵抗を検討するため n-ヘキサンの場合と同様に、一定の W/F における試料供給量 F と芳香族油収率との関係を求め Table 13 に示した。これより W/F 値がこの値付近では、原料油供給量、1 時間当り 50 g で実験すると拡散抵抗を無視し得ることが明らかとなった。

Table 14. Aromatization of

No.	Temp. [°C]	Pressure [kg/cm ²]	S.V. [g/g·hr]	Recovery of liquid product [%]	Gasifi- cation [%]	Carboni- zation and loss [%]	Liquid composition [wt %]		
							Aromatics	Olefine	Paraffin Naphthene
5011	500	10	0.306	68.9	8.3	22.8	56.2	2.8	41.0
5012	"	"	0.684	87.5	3.9	8.6	44.4	1.6	54.0
5013	"	"	0.904	79.4	7.5	13.1	41.4	3.0	55.6
5014	"	"	1.41	84.3	3.5	12.2	34.2	1.7	64.1
5031	500	30	0.369	39.1	18.8	42.1	72.0	3.4	24.6
5032	"	"	0.692	68.7	11.3	20.0	64.6	2.2	33.2
5033	"	"	0.889	83.4	14.0	2.6	54.4	2.4	43.2
5034	"	"	1.53	72.3	13.2	24.5	58.8	5.1	36.1
5051	500	50	0.310	50.5	10.4	29.1	55.7	1.8	42.5
5052	"	"	0.708	62.9	7.0	30.8	56.6	1.6	41.8
5053	"	"	0.913	73.9	6.3	19.8	48.8	1.2	50.0
5054	"	"	1.46	80.6	5.8	13.6	47.1	1.1	51.8
5511	550	10	0.316	49.6	5.8	44.6	73.9	3.2	22.9
5512	"	"	0.635	71.5	3.1	25.4	70.1	5.1	24.8
5513	"	"	0.886	86.4	7.8	5.8	59.8	4.4	35.8
5514	"	"	1.26	82.8	4.4	12.8	51.9	5.7	42.4
5531	550	30	0.366	40.2	13.1	46.7	86.1	1.6	12.3
5532	"	"	0.694	70.5	10.1	19.4	59.3	5.3	35.4
5533	"	"	1.04	51.1	10.6	38.3	85.6	2.8	11.6
5534	"	"	1.64	74.6	9.2	26.2	60.0	6.7	33.3
5551	550	50	0.310	25.0	20.0	55.0	92.5	1.3	6.2
5552	"	"	0.614	36.8	15.6	47.6	77.4	2.9	19.7
5553	"	"	0.875	46.8	11.4	41.8	83.0	2.2	14.8
5554	"	"	1.47	76.9	6.6	16.5	50.6	4.6	44.8
6011	600	10	0.349	46.7	22.5	30.8	85.5	1.8	12.7
6012	"	"	0.668	61.6	12.9	25.5	68.8	8.6	22.6
6013	"	"	0.922	62.7	11.5	25.8	73.1	5.9	21.0
6014	"	"	1.42	72.9	6.9	20.2	57.6	7.8	34.6
6031	600	30	0.335	31.0	24.6	44.4	80.4	5.1	14.5
6032	"	"	0.571	44.7	16.1	39.8	80.4	4.5	15.1
6033	"	"	0.982	48.6	15.2	36.2	76.2	4.2	19.6
6034	"	"	1.50	56.3	13.7	30.0	65.6	3.8	30.6
6051	600	50	0.387	38.2	22.5	29.3	84.6	2.5	12.9
6052	"	"	0.695	36.9	17.3	35.8	87.5	1.7	10.8
6053	"	"	1.05	36.1	20.0	33.9	88.0	2.1	9.9
6054	"	"	1.48	40.2	18.5	21.3	87.9	3.0	9.1
6511	650	10	0.313	29.3	24.1	46.6	87.2	3.4	9.4
6512	"	"	0.668	29.2	20.5	40.3	91.8	3.8	4.4
6513	"	"	0.980	48.5	12.7	38.8	69.1	9.1	21.8

Table 13. Results for Rate Controlling Step
(Temp. 550°C, Pressure 10 kg/cm²)

No.	Feed [g]	Catalyst [g]	S.V. [g/g·hr]	Recovery of liquid [%]	Concn. of aromatics [%]	Yield of aromatics [%]
04	53.1	81.4	0.655	48.7	64.1	31.2
05	73.6	113.5	0.649	51.2	63.0	29.2
02	96.2	145.3	0.660	46.5	63.8	29.7

Naphtha (Sample A)

Gas composition [%]			Yield [%]			Conversion to aromatics [%]	Unreacted paraffin [%]	W/F [hr·g/g]
H ₂	CH ₄	C _m H _n	Aromatics	Olefine	Paraffin Naphthene			
69.6	18.1	2.8	38.6	1.9	28.2	23.0	35.4	3.26
80.2	13.8	1.4	38.9	1.4	47.3	23.3	59.3	1.46
80.3	16.9	1.3	32.9	2.4	44.2	15.8	55.4	1.11
86.8	6.5	0.4	28.8	1.4	54.0	10.7	67.7	0.71
48.6	38.3	0.8	28.2	1.6	9.6	9.8	10.3	2.71
58.7	26.1	1.0	44.4	3.6	22.8	30.2	28.6	1.44
62.9	32.9	0.9	45.3	3.8	36.0	31.4	45.2	1.12
60.9	30.7	0.7	42.5	4.7	26.1	27.8	32.8	0.65
61.4	17.4	0	28.1	0.8	21.4	9.8	26.8	3.22
74.7	5.5	1.1	35.6	5.3	26.2	19.2	32.9	1.41
76.7	1.7	1.1	36.1	3.7	37.0	19.8	46.4	1.10
82.1	0	0.2	38.0	5.7	41.8	22.2	52.5	0.68
65.9	12.9	7.2	36.7	0.9	11.6	20.6	14.6	3.16
67.8	10.5	1.5	50.1	1.1	17.6	37.4	22.1	1.57
72.0	18.0	2.5	51.6	4.4	31.0	39.4	38.9	1.13
76.9	7.8	1.6	43.0	1.3	35.1	28.5	44.1	0.79
47.7	31.1	1.1	34.6	1.5	4.9	18.0	6.2	2.73
56.2	26.4	1.6	41.8	2.1	25.0	27.0	31.4	1.44
59.2	22.9	1.9	43.8	3.7	5.9	29.5	7.4	0.97
64.6	25.2	1.3	44.8	0.6	24.9	30.7	31.2	0.61
59.0	27.6	0.4	23.2	3.7	1.6	3.7	1.9	3.22
40.6	39.3	1.1	28.5	1.4	7.2	10.3	9.1	1.63
62.4	26.5	1.1	38.8	5.0	6.9	23.2	8.7	1.14
75.4	18.1	1.5	39.0	1.6	34.4	23.4	43.2	0.68
49.8	26.6	4.0	40.0	2.0	5.9	24.7	7.4	2.87
60.7	24.3	6.3	42.4	2.0	13.9	27.7	17.4	1.50
72.3	12.5	4.2	45.9	1.7	13.2	32.1	16.5	1.08
69.6	12.1	2.8	42.1	0.9	25.2	27.4	31.6	0.70
32.4	50.8	1.7	24.9	1.0	4.5	5.8	5.7	2.98
35.3	51.2	1.4	36.0	0.9	6.8	19.7	8.6	1.75
42.8	43.3	1.3	37.0	7.3	9.5	21.0	11.9	1.02
56.3	32.5	0.8	36.9	0.3	17.3	20.8	21.7	0.66
41.7	32.8	0.2	32.3	1.1	4.9	15.1	6.2	2.58
50.1	32.2	1.3	32.3	1.0	4.0	15.1	5.0	1.44
49.0	40.2	0.7	31.8	3.5	3.6	14.4	5.4	0.95
49.2	42.6	1.8	35.3	1.0	3.7	18.8	4.6	0.68
43.8	35.1	2.0	25.6	0.6	2.8	6.7	3.4	3.19
39.2	36.9	1.8	26.8	0.8	1.3	8.2	1.6	1.50
55.0	12.9	10.1	33.5	1.2	10.6	16.6	13.3	1.02

4.2. 実験結果と考察

n-ヘキサンの場合と同様に反応圧力、反応温度、ならびに液空間速度 *S.V.* を因子にとり上げて実験した。

反 応 温 度 500, 550, 600, 650°C

反 応 圧 力 10, 30, 50 kg/cm²

S.V. 0.3, 0.7, 1.0, 1.5

分析は生成油を 80% 濃硫酸に吸収させ、この吸収分をオレフィンとし、さらにカットウインケル試薬 (濃硫酸 815 cc + 五酸化磷 450 g) による吸収分を芳香族油とし、残りをパラフィンとナフテンとした。供給液量と生成油量の比より液回収率を、またガス組成よりガス化率を次のように計算した。

$$\text{ガス化率} = [\text{ガス中の } \text{CH}_4 \text{ と } \text{C}_m\text{H}_n \text{ の量 (g)} / \text{供給液量 (g)}] \times 100$$

この時の重炭化水素 C_mH_n は C_2H_4 として計算した。液またはガスに捕集出来なかったものを反応によって炭化したもの、および損失とした。芳香族成分 20.3% 含む試料 (A) による実験結果を Table 14 に、6.5% 含む試料 (B) による結果を Table 15 に示した。また得られた改質油のガスクロマトグラフを Fig. 15 に示した。

Table 15. Aromatization of Naphtha (Sample B)

No.	Temp. [°C]	Pressure [kg/cm ²]	<i>S.V.</i> [g/g·hr]	Recovery of liquid product [%]	Gasification [%]	Carbonization and loss [%]	Concn. of aromatics [%]	Yield of aromatics	Conversion to aromatics	Unreacted paraffin	<i>W/F</i> [hr·g/g]
501	500	30	0.397	37.2	10.6	52.2	65.4	24.4	19.1	12.8	2.53
502	"	"	0.619	76.9	10.9	12.2	31.5	24.2	18.9	52.5	1.62
503	"	"	1.014	69.0	10.4	20.6	51.8	35.8	31.4	37.6	0.986
504	"	"	1.530	84.2	12.9	2.9	41.6	35.0	30.5	49.2	0.654
551	550	"	0.349	39.2	32.3	28.5	82.0	32.1	27.4	7.1	2.86
552	"	"	0.661	34.8	38.8	26.4	87.5	30.4	25.6	4.4	1.51
553	"	"	1.017	44.2	28.6	27.2	78.6	34.7	30.2	9.5	0.983
554	"	"	1.450	48.0	16.5	35.5	80.0	38.4	34.1	9.6	0.667
601	600	"	0.362	15.1	32.8	52.1	76.0	11.5	5.4	3.6	2.76
602	"	"	0.716	21.6	26.6	51.8	82.5	17.8	12.1	3.7	1.40
603	"	"	1.060	31.6	26.8	42.0	84.3	26.3	21.2	4.9	0.943
604	"	"	1.495	36.6	25.4	38.0	85.0	31.2	26.4	5.4	0.699

これらの結果より供給試料に対する芳香族収率を、同様に液回収率と芳香族組成の積として計算して示したが、供給試料中に芳香族成分を 20.3 または 6.5 % 含んでいるので、実際にパラフィン、またはナフテンにより芳香族に環化したものの値を示すため転化率を次のように求めた。

$$\text{転化率} = \frac{\text{芳香族収率} - \text{原料芳香族含有量}}{1 - \text{原料芳香族含有量}}$$

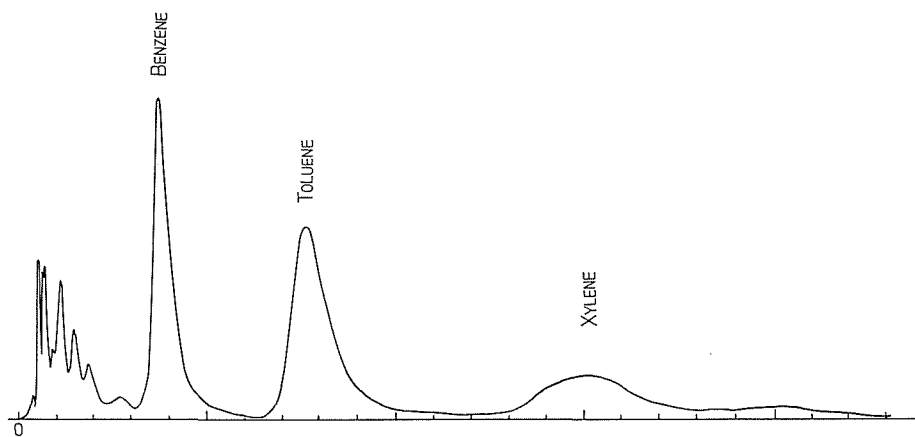


Fig. 15. Gas chromatogram of produced oil [No. 5532]
(Temp. 550°C, press. 30 kg/cm², S.V. 0.694)

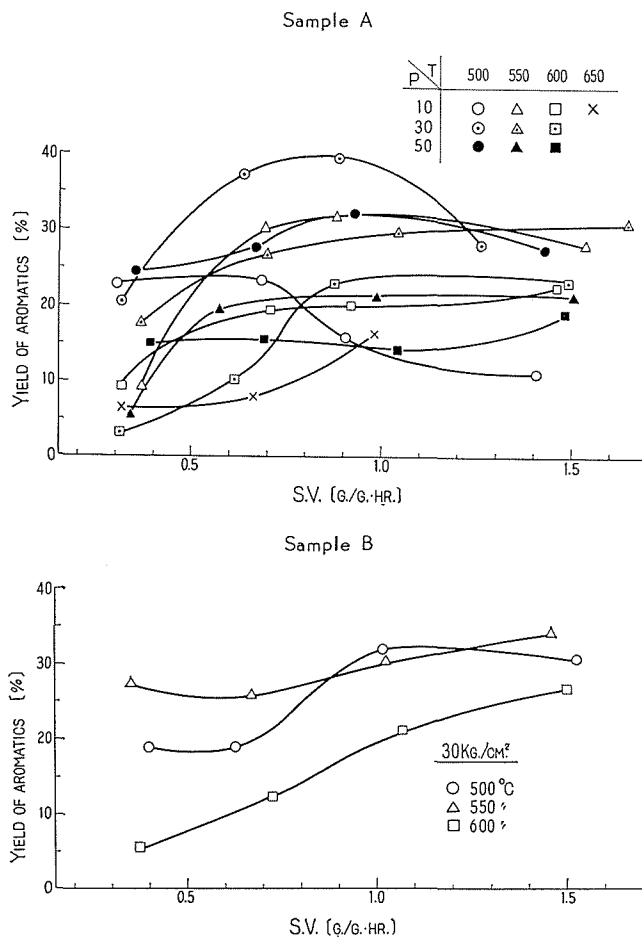


Fig. 16. Variation of aromatics yield by S.V.

これを図示すると Fig. 16 になり、試料 A については 550°C 、 10 kg/cm^2 、 $S.V.=0.9$ において最大の転化率 40% を示した。この時の生成油中の芳香族油組成は 60% で、ガスクロマトグラフで見られるようにベンゼン、トルエンならびにキシレン等が生成している。

芳香族への転化率に及ぼす諸因子の影響を求めるために試料 (A) の実験について n-ヘキサンの場合と同様に $S.V.$ を平均化し (0.339, 0.662, 0.939, 1.465 となる)、反応温度 3 水準、反応圧力 3 水準、 $S.V.$ 4 水準の 3 元配置法により分散分析表を求め、Table 16 に示した。この結果は反応温度について有意とならず、反応圧力の影響がより大きいことになった。しかし反応温度と反応圧力との交互作用が有意であるから、反応圧力の影響の大きさは、それぞれの反応温度について異なっており、最適条件が求められる。そこで各反応温度、反応圧力、 $S.V.$ について平均化して比較したのが Fig. 17 である。またこれらの結果は生成液中の芳香族組成と液回収

Table 16. Analysis of Variance
—Conversion to Aromatics (Sample A)

Source	S.S.	d.f.	m.s.	F	$F_{12}^{d.f.} (0.05)$	$F_{12}^{d.f.} (0.01)$
Temp.	14,118.5	2	7,059.3	2.88	3.89	6.93
Pressure	57,665.1	2	28,832.6	11.7**	3.89	6.93
S.V.	62,367.6	3	20,789.2	8.44**	3.49	5.95
$T \times P$	45,949.9	4	11,487.5	4.68*	3.26	5.41
$T \times S.V.$	11,158.4	6	1,859.7	—		
$P \times S.V.$	29,120.7	6	4,853.5	1.97		
E	29,524.5	12	2,460.4			
Total	249,904.7	35				

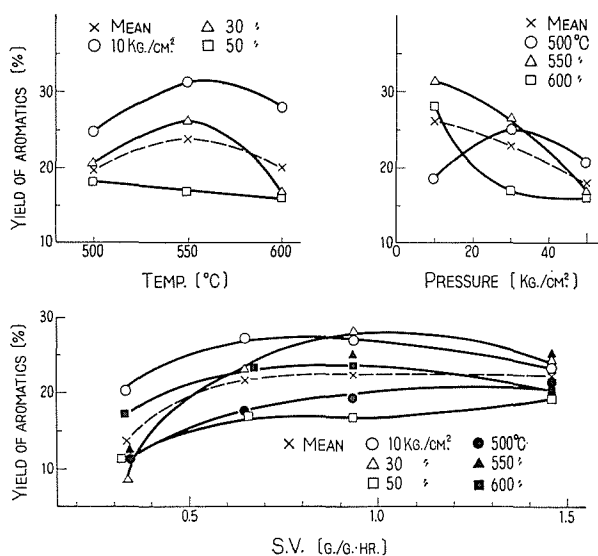


Fig. 17. Effects of temperature, pressure and $S.V.$ on yield of aromatics

率によって大きな影響を受けるものであるから、これらそれぞれと各条件の関係を同様に検討し、Table 17, 18, Fig. 18, 19 に示した。すなわちこれらを総合して反応温度は 550°C、反応圧力は 10 kg/cm² が好結果を与える因子となっている。一般に高温側が芳香族組成が高くなっていくが、同時に熱分解反応が併発し、ガス化ならびに炭化が進み液回収率が悪くなる。また反応圧力の増大につれて生成液中の芳香族組成が増大し、最高は反応温度 600°C、反応圧力 50 kg/cm²

Table 17. Analysis of Variance
—Concentration of Aromatics (Sample A)

Source	S.S.	d.f.	m.s.	F
Temp.	4,056.5	2	2,028.3	34.8 **
Pressure	1,026.0	2	513.0	8.51**
S.V.	1,651.6	3	550.5	9.12**
T×P	513.6	4	128.4	2.12
T×S.V.	473.3	6	78.8	1.31
P×S.V.	132.4	6	22.1	—
E	724.4	12	60.4	
Total	8,576.4	35		

Table 18. Analysis of Variance
—Recovery of Liquid (Sample A)

Source	S.S.	d.f.	m.s.	F
Temp.	2,905.0	2	1,452.5	17.2**
Pressure	2,953.5	2	1,476.8	17.4**
S.V.	3,518.4	3	1,172.8	13.9**
T×P	171.5	4	42.9	—
T×S.V.	631.0	6	105.2	1.24
P×S.V.	214.7	6	35.8	—
E	1,015.6	12	84.6	
Total	11,409.3	35		

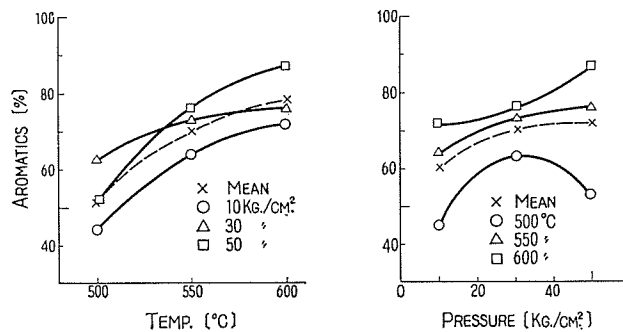


Fig. 18. Effects of temperature and pressure on concentration of aromatics in liquid product

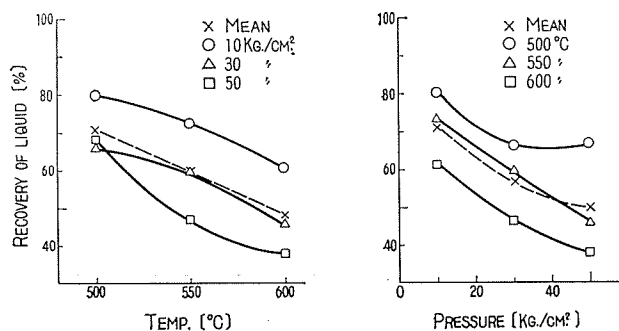


Fig. 19. Effects of temperature and pressure on recovery of liquid

の時に 87% に達している。これには反応温度と反応圧力間の交互作用が認められず、高温、高圧側が環化反応に有利なことを示している。つまりこれは液回収率が高温側で小さいことから環化反応と共に熱分解反応も併進し、芳香族生成と共に低分子の直鎖炭化水素が切断され多量のメタンガスを発生させ、相対的に芳香族の濃度が高められたものである。液回収率は芳香族濃度と逆の関係となり、また反応温度と反応圧力間の交互作用がなかった。

結局芳香族への転化率はこの相反する因子の積であるから、それぞれの影響の違いによって最適条件が決ったものといえる。

つぎに生成ガス組成を検討した。すなわちメタンガス濃度におよぼす諸因子の影響を同様に求めて、Table 19 と Fig. 20 に示し

Table 19. Analysis of variance
—Concentration of CH₄ (Sample A)

Source	S.S.	d.f.	m.s.	F
Temp.	1,612.1	2	806.1	14.8**
Pressure	2,193.1	2	1,096.6	20.0**
S.V.	381.6	3	123.9	2.26
T×P	1,085.9	4	271.5	4.95*
T×S.V.	79.3	6	13.2	—
P×S.V.	25.6	6	4.3	—
E	656.7	12	54.7	
Total	6,034.3	35		

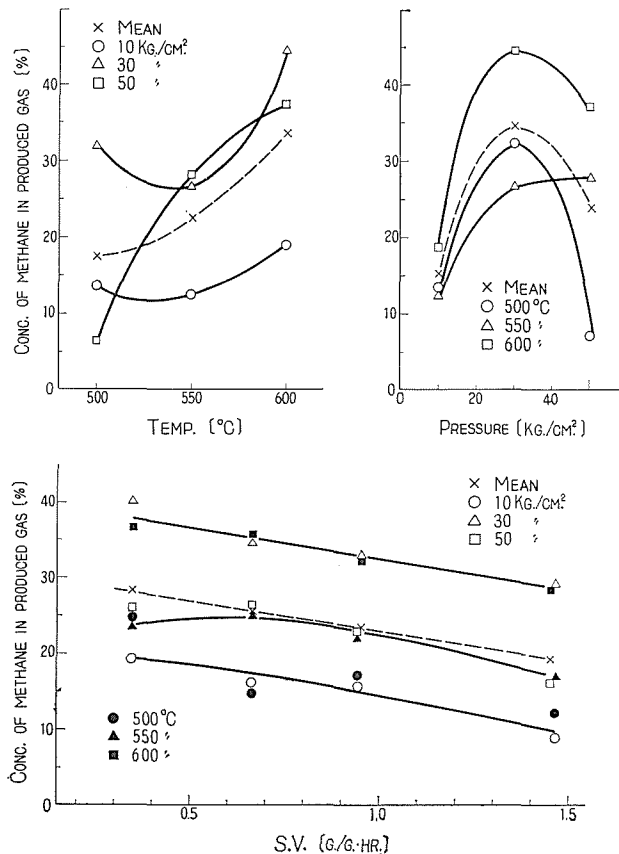


Fig. 20. Effect of temperature, pressure and S.V. on concentration of methane in produced gas

た。反応温度と反応圧力により大きな影響を受けるが、*S.V.*には余り左右されず、反応温度と反応圧力間に交互作用がある。一般に高温側が熱分解によるメタンの発生が多いが、反応圧力がそれを抑制している。芳香族転化率の大きな550°Cが600°Cの場合よりメタンの発生率が少ないことから、550°Cが最適温度と考えられ、中でも特に10 kg/cm²の場合が、メタン発生量少ないことから、芳香族転化率も大きくなっているのである。

以上の結果により水添油の環化反応も、*n*-ヘキサンと同様に、低圧側および550°C付近が最適条件であり、大約40%の転化率に達していることが分った。

Table 20. Analysis of Variance
Conversion to (Aromatics (Sample B))

Source	S.S.	d.f.	m.s.	<i>F</i>	$F_0^{d.f.} (0.01)$	$F_0^{d.f.} (0.05)$
Temp.	343.7	2	171.9	10.9**	5.14	10.9
<i>S.V.</i>	359.0	3	119.7	7.6*	4.76	9.78
<i>E</i>	95.0	6	15.8			
Total	798.7	11				

他方芳香族含有量の少ない試料Bについては、実験範囲が狭く一般的なことはいえないが、同様に温度3水準、*S.V.*4水準の二元配置法により分散分析を求めてTable 20に示した。反応温度については高度に有意、*S.V.*についても有意であった。試料Aと同様に温度550°Cで転化率は最大となっているが、その値は試料Aの同一条件の芳香族転化率の平均値24.3%に対し、23.5%と殆んど同じ値を示した。すなわち芳香族への転化率は含有芳香族量の影響を受けないことになる。*S.V.*は同様に大きい方が好結果を与えた。このほかについても試料Aの同一条件とほぼ同じ傾向を示した。

この反応の反応機構に対しては、本実験では*S.V.*のさらに広い範囲についての実験値、および測定点の少ない上、この環化反応は、異性化、熱分解が複合しているため、簡単なモデルによる機構と結び付けることは困難である。いま未反応のパラフィンに注目して、パラフィン残存率と滞留時間 W/F の関係をみたが、直線関係は得られず、また反応条件による規則性も見出せなかった。これは原料の組成が複雑であり、しかもその各成分が上記各種の反応を複雑に重複して生起せしめるためと考えられる。

5. 総 括

石炭系水素添加生成油より単純な芳香族炭化水素を高収率で得る一手段として、石炭系水素添加油中のパラフィン系油を脱水素環化して芳香族化することを企図した。すなわち流通式接触反応装置を用い、モリブデン系の触媒を使用し、試料としてまず基礎研究のため *n*-キサンを続いてクレオソート水添油のナフサ留分中のパラフィン系油を用いて環化反応を行なわせた。

1. 市販の *n*-ヘキサンを試料として、モリブデン—アルミナ触媒を用い、反応温度 530°

550°, 570°C, 反応圧力 10, 20, 30 kg/cm², *S.V.* 0.3, 0.5, 0.8, 1.2, 1.9 の条件下で実験した。550°C, 10 kg/cm², *S.V.* 0.38 でベンゼン収率 21% を得た。高温ほど液状生成物中のベンゼン濃度が高く, 550°C, 30 kg/cm², *S.V.* 0.3 で最高 78% に達した。しかしこの場合, 熱分解によるガス化が著しく液回収率は 15% 程度にとどまった。本実験条件下では一般に高温, 低圧, 低空間速度の方がベンゼン収率が良く, 既知の他触媒と同一の傾向を示した。

2. この反応の機構を検討したところ, 初期におけるベンゼン生成は著しく緩慢であるが時間の経過と共にみかけ上 1.5~2.0 次で進行し, 飽和値に達するような傾向がみられる。同時に副反応としてガス化反応が大きく進行している。また初期に僅かながら異性化反応が認められたが, これが初期においてベンゼン生成反応を著しく妨げる程度のものではなく, 異性化生成物はその後時間の経過と共にガス化分解して減少している。またこの様な芳香族化と分解反応の併発している場合では簡単に各反応の反応次数を推定することは困難である。

3. クレオソート水素化油中油留分中のパラフィン分を試料として, 活性アルミナにモリブデン酸アンモンを浸着した触媒を用い, 反応温度 500, 550, 600, 650°C, 反応圧力 10, 30, 50 kg/cm², *S.V.* 0.3, 0.7, 1.0, 1.5 で還元反応を行なった。芳香族含量 20.5, 6.5% の試料を用いたが, 初期芳香族含有量の芳香族生成量に対する影響は認められなかった。550°C, 10 kg/cm², *S.V.* = 0.9 で芳香族生成率が最大を示し 40% であり, ベンゼン, トルエン, キシレンが大部分であった。本条件下では高温ほど液状生成物中の芳香族濃度が高い (600°C, 50 kg/cm² で 87%) が, 同時に熱分解反応が併発し, ガス化ならびに炭化が進み液回収率が悪くなる。一般に水添油の芳香族化反応も *n*-ヘキサンと同様に, 低圧程, 又温度は 550°C 付近に最適条件がある。この反応機構も検討したが, 規則性は見出せなかった。これは原料組成の複雑さと, 各種反応の重複によるためと考えられる。

終りに実験に協力された萩田稔, 藤田和久の両君ならびに試料の一部を提供された北海道炭礦汽船 K.K. 石炭化学研究所に深く感謝の意を表する。