

# ニッケル／アルミナ触媒による シクロヘキセン気相接触水素化反応の速度論的研究

上村 芳三・幡手 泰雄・碓 醇

(受理 昭和60年5月31日)

## KINETIC STUDY OF CATALYTIC HYDROGENATION OF CYCLOHEXENE IN GAS PHASE OVER NICKEL-ALUMINA CATALYST

Yoshimitsu UEMURA, Yasuo HATATE and Atsushi IKARI

Supported metal catalyst are widely used in automotive, petrochemical, and chemical industries. Impregnation, consisting of (1) soaking, (2) drying, and (3) activation steps, is a major process to manufacture such catalysts.

Previously, we showed that the drying conditions of impregnated supports affect the intraparticle distribution of active ingredient and the overall activity of the hydrogenation of cyclohexene with the nickel-alumina catalysts. Information about the intrinsic kinetics and the physical properties of the catalysts enables us to discuss the overall activity of those.

In this paper, the intrinsic kinetics of the hydrogenation of cyclohexene with a nickel-alumina catalyst previously used are investigated using crushed catalyst.

The results are as follows :

- (1) Although the rate is proportional to the linear velocity of the reactant gas, no mass transfer controlling can be approximated.
- (2) The rate is proportional to the partial pressure of cyclohexene and has a positive dependence on the partial pressure of hydrogen.
- (3) The apparent activation energy of the rate is 93 kJ/mol.

### 緒 言

含浸法は、実験室規模から工業的スケールまでひろく使用されている触媒製造法である。本製造法は、(1)含浸、(2)乾燥、(3)活性化の各過程から成っているが、(2)の乾燥プロセスについての基礎的知見は極めて少なく、触媒調製上大きな問題を残している。

本研究では、このような問題点を解決するため、前報<sup>1)</sup>において、ニッケル／アルミナ触媒調製時の乾燥条件が触媒粒子内ニッケル分布及びシクロヘキセン水素化の総括反応速度に如何なる影響を及ぼすかを検討したが、それらを解析するに必要な動力学的速度式については言及しなかった。そこで、今回、総括反応速度を議論するための動力学的研究の一環として、反応

律速条件を満足する種々の操作条件下でシクロヘキセンの水素化反応を行ない、速度論的検討を加えた。

### 1. 実 験

#### 1. 1 ニッケル／アルミナ触媒の調製

本実験に用いたニッケル／アルミナ触媒は、触媒学会参照触媒 JRC-ALO-1 及び JRC-ALO-3 を塩化ニッケル水溶液に含浸させた後、外部含浸液を除去し、窒素ガス流動乾燥及び水素ガス気流下還元することにより調製した。

表1に担体として用いた JRC-ALO-1 と JRC-ALO-3 の物性の一部及び調製の諸条件を示す。こうして得られた触媒は、担体の種類 (ALO-1 及び ALO-3) と還元条件 (450℃×4 時間及び 450℃×17

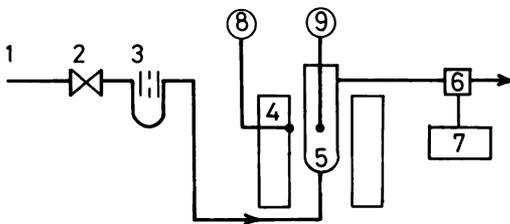
Table 1 Preparation of catalysts

Support	JRC-ALO-1	JRC-ALO-3
composition <sup>2)</sup>	$\gamma + \gamma$ -alumina	$\gamma$ -alumina
BET surface area [m <sup>2</sup> /g] <sup>2)</sup>	169	121
modal pore diameter [Å] <sup>2)</sup>	90	100
specific pore volume [cc/g] <sup>2)</sup>	0.670	0.528
average diameter [mm]	3.1	3.1
Impregnation	NiCl <sub>2</sub> aq. solution (35°C)	
concentration [mol/l]	0.24	0.15
ratio [g-support/cc-impr.]	0.59	0.62
Drying	Fluidization by nitrogen gas	
temperature [°C]	50~100	50~100
gas velocity [m/s]	1.6	1.6
time [min]	25	20
Reduction	Under flowing hydrogen gas	
	400°C X 4hr	400°C X 4hr
	(cat. A1)	(cat. B1)
	450°C X 17hr	450°C X 17hr
	(cat. A2)	(cat. B2)

時間)により, 4種類に分類される。以下に示す反応データは, 担体として ALO-3を用い, 400°Cで4時間還元した触媒を破碎し, ふるい分けしたもののうち, 100~170 meshの触媒粒子を用いて得られたものである。尚, この場合の触媒粒子の算術平均径は, 120ミクロンである。

### 1. 2 乾燥装置及び操作

乾燥は, 図1に示すような流動乾燥装置により行なった。乾燥器本体(5)は, 内径26mmのピアレックス



- |                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| 1 Nitrogen gas       | 6 Humidity sensor  |
| 2 Needle valve       | 7 Humidity meter   |
| 3 Orifice meter      | 8 Temp. controller |
| 4 Furnace            | 9 Temp. indicator  |
| 5 Drier (Pyrex tube) |                    |

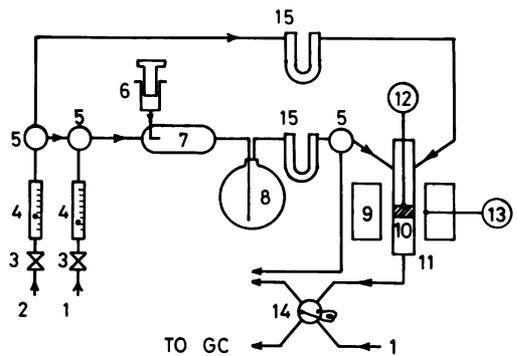
Fig. 1 Schematic diagram of drying apparatus

ガラス管であり, 所定の流量の窒素ガス(1)を下部から導入することが出来, 管状電気炉(4)により所定の温度に維持することが可能である。出口ガスのラインに設置した湿度計(7)により, 出口ガス湿度を検知し, 乾燥器内部試料の乾燥速度及び乾燥率を知ることが出来る。

実際の運転においては, まず窒素ガス(1)を流すと同時に加熱を開始する。乾燥器本体(5)内温度及び窒素ガス流量が定常に達したならば, 乾燥器本体(5)の上部より含浸済みのアルミナを投入し, 流動乾燥を開始する。乾燥中は出口ガス湿度を連続的に測定し, 湿度が充分小さくなった時点で乾燥を終了する。

### 1. 3 反応装置及び操作 —シクロヘキセンの水素化—

前述の触媒を用いて, 図2に示すような常圧固定床流通型反応装置により, シクロヘキセンの気相接触水素化を行なった。



- |                      |                         |
|----------------------|-------------------------|
| 1 Nitrogen gas       | 8 Buffer                |
| 2 Hydrogen gas       | 9 Furnace               |
| 3 Needle valve       | 10 Catalyst bed         |
| 4 Flow meter         | 11 Reactor (Pyrex tube) |
| 5 Three way valve    | 12 Temp. indicator      |
| 6 Cyclohexene feeder | 13 Temp. controller     |
| 7 Vaporizer          | 14 Six-way valve        |
|                      | 15 Alumina column       |

Fig. 2 Schematic diagram of reaction apparatus

実験操作の手順は次のとおりである。所定量の触媒を反応器(11)に仕込み, 反応装置にセットする。反応系内を水素ガス(2)により充分置換した後, 水素気流下で管状電気炉(9)により触媒層(10)温度を前処理温度(350°C)まで上げ, 1時間保持する。前処理の間, 水素ガス(2)は, 三方コック(5)の操作により,

蒸発器 (7) を通らない上側のラインより反応器に導入される。前処理終了後、反応器 (11) を反応温度まで放冷する。放冷開始と同時に、三方コック (5, 5', 5'') より、反応条件と同じ所定流量の水素ガス(2)及び窒素ガス (1) を蒸発器 (7) を経由し、三方コック (5'') でバイパスするように流し始める。シクロヘキセンは、バッファー (8) の内容積を考慮した適当な時点でマイクロフィーダー (6) により送り始める。反応器 (11) 内温度が所定の反応温度に達し、安定したならば、三方コック (5'') より、水素ガス (2) 及び窒素ガス (1) 及びシクロヘキセン蒸気から成る原料ガスを反応器 (11) 内へ導入し、反応を開始した。本実験において、シクロヘキセンの水素化反応速度は複雑な時間依存性を示すので、反応開始後 150 分の間、適当な時間間隔で反応速度の測定を行なった。反応速度は、反応ガスをガスクロマトグラフで分析することにより求めた。反応生成物は、シクロヘキサンである。

原料ガス中の不純物を除去する目的で、前処理及び反応原料用ラインに、ヒーターにより約 100℃に保持されたアルミナカラム (5) を設置した。

#### 1. 4 実験条件

ニッケル触媒によるモノオレフィン水素化は、流通系反応装置によって測定する系としては、極めて大きな反応速度を持つことが知られている<sup>3)</sup>。シクロヘキセン水素化の反応速度も極めて大きいことが予想されるので、本反応装置で反応律速条件を満足させるためには出来る限り低い反応速度が望ましい。シクロヘキセンの沸点が 356 K であることを考慮にいれて、本研究では、触媒細孔内においてシクロヘキセンの凝縮が生じない温度と考えられる 366 K で主として反応実験を行なった。他の条件も併せて、実験条件を表 2 にまとめて示した。

Table 2 Reaction conditions

Catalyst	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (BI)
W/F <sub>CE</sub> [kg·s/mol]	17
P <sub>CE</sub> [kPa]	0.9~5
P <sub>H<sub>2</sub></sub> [kPa]	50~99
Reaction temp. [K]	366~415

## 2. 実験結果及び考察

シクロヘキセン水素化の反応パターン例を図 3 に示

した。シクロヘキサンへの転化率は、反応開始後の 30 分間において急激に増大し、その後、ゆっくりと減少している。反応条件の違いにより転化率が極値に達する時間は異なり、また 150 分以内には極値が現われず増加を続ける場合もある。

本実験における転化率は、0.1~3%と充分小さい領域にあるので、反応速度は、微分反応管近似により求めた。

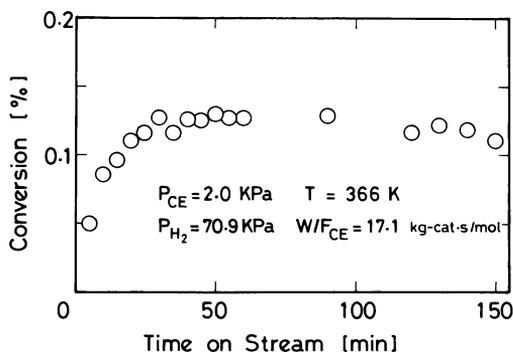


Fig. 3 Typical behavior of conversion vs. time on stream

#### 2. 1 反応速度のガス線速度依存性

気固系接触反応の速度論的検討を行なう際の定法に従い、触媒外表面における拡散が無視出来る条件を定

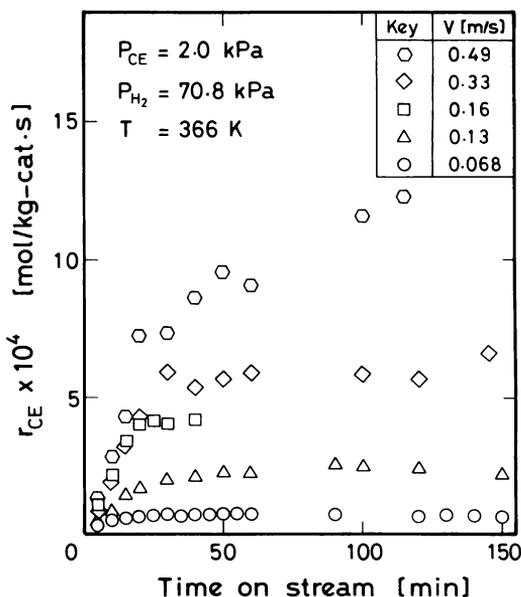


Fig. 4 Effect of gas velocity on reaction rate (I)

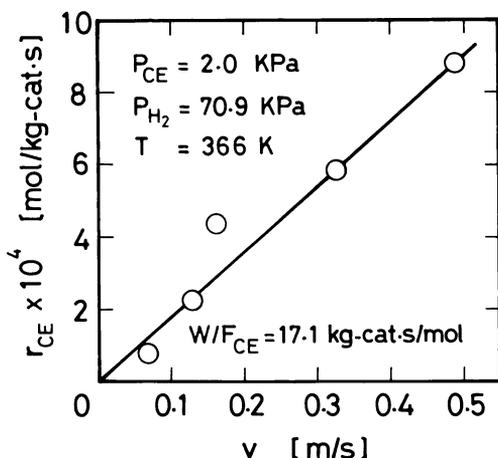


Fig. 5 Effect of gas velocity on reaction rate (II)

めるため、接触時間及び反応ガス組成を一定として、反応ガスの線速度を変える実験を行なった。線速度を0.068 m/s から0.49 m/s の間で変化させて行なった実験の結果を図4及び図5に示す。

図4より、反応速度が高線速度側で一定となる通常期待されるような傾向は認められない。図5は、図4中の50分後の反応速度をガス線速度に対しプロットしたものである。この図から、反応速度はガス線速度と比例関係にある事がわかり、ガス線速度0.49 m/sにおいてさえ反応速度が一定値に近づく傾向にない事がわかる。すなわち、すべての線速度域で、触媒粒子外表面における気固物質移動抵抗が反応速度測定値に大きな影響を及ぼしているようにみえる。

しかしながら、過去に提案されたいくつかの相関<sup>4,5,6)</sup>を用いて、気固間の物質移動係数を計算したところ、最も低い線速度である0.068 m/s(図5中の最も左のキーに相当)においてさえも物質移動が無視出来るという結果を得た。次に、いくつかの相関式を用いた線速度0.068 m/sにおける計算結果を示す。他の条件及び物性は、表3に示す。

#### 気固間物質移動係数 $k_g$ の計算

##### Bar-Ilan ら<sup>4)</sup>の相関式

$$Re \equiv \frac{d_p G}{\mu} = 0.20$$

提案された  $J_D$  因子とレイノルズ数の相関図を使うと、レイノルズ数が0.20の場合、 $J_D$  因子は0.20となる。

Table 3 Reaction conditions and physical properties for calculating the mass transfer coefficient

Reaction temperature	T=366 K
Feed gas	
partial pressure of cyclohexene	$P_{CE}=2.0$ kPa
partial pressure of hydrogen	$P_{H_2}=71$ kPa
partial pressure of nitrogen	$P_{N_2}=28$ kPa
superficial molar velocity	$G_M=2.3$ mol/m <sup>2</sup> ·s
superficial mass velocity	$G=0.025$ kg/m <sup>2</sup> ·s
diffusivity of cyclohexene	$D_{CE}=2.5 \times 10^{-5}$ m <sup>2</sup> /s
average viscosity	$\mu=1.5 \times 10^{-5}$ N·s/m <sup>2</sup>
average density	$\rho=0.363$ kg/m <sup>3</sup>
Catalyst	
diameter	$d_p=12 \times 10^{-4}$ m
bed voidage	$\epsilon=0.45$
external area per unit mass	$a_m=42$ m <sup>2</sup> /kg

$$J_D \equiv \frac{k_g P}{G_M} S_c^{2/3} = 0.20 \quad \left( S_c \equiv \frac{\mu}{\rho D_{CE}} \right)$$

これより、物質移動係数  $k_g$  が、以下のように求まる。

$$k_g = 3.2 \times 10^{-6} \text{ mol/Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}$$

##### Yoshida ら<sup>5)</sup>の相関式

$$Re' \equiv \frac{d_p G}{\epsilon \mu} = 0.44$$

提案された相関式は次式で示される。

$$J_D = 0.84 Re'^{-0.51} \quad (1)$$

上式より、 $J_D$  因子は1.3となる。従って、物質移動係数  $k_g$  は、以下のようになる。

$$k_g = 2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}$$

##### Wakao ら<sup>6)</sup>の相関式

提案された相関式は次式で示される。

$$\frac{k_g d_p}{D_{CE} R T} = 0.35 Re^2 \quad (2)$$

レイノルズ数は0.20であるから、上式より、物質移動係数  $k_g$  は以下のようになる。

$$k_g = 9.4 \times 10^{-7} \text{ mol/Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}$$

一般に、定常状態下では、反応による消失速度と触媒外表面への供給速度は等しいので、

$$r_{CE} = k_g a_m (P_{CE} - P_{CE,S}) \quad (3)$$

なる関係が成り立つ。この式は、次式のように変形出来る。

$$\frac{P_{CE} - P_{CE,S}}{P_{CE}} = \frac{r_{CE}}{k_g a_m P_{CE}} = \frac{9.0 \times 10^{-10}}{k_g} \quad (4)$$

従って、物質移動係数  $k_g$  の値を知れば、上式に代入

することにより、反応ガス本体中のシクロヘキセン分圧  $P_{CE}$  と本体-触媒外表面間の分圧差 ( $P_{CE} - P_{CE,S}$ ) との比が求められる。式 (4) に上述の方法より求めた  $k_R$  を代入すると、その値は  $3 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-5}$  となり、反応ガス本体中のシクロヘキセン分圧  $P_{CE}$  と触媒外表面におけるシクロヘキセン分圧  $P_{CE,S}$  との差は、事実上無視出来るという結論に至る。従って、図 5 における比例関係は、外表面物質移動律速以外の原因に基づくものと考えられる。即ち、固体酸であるアルミナ上で、シクロヘキセンがイオニックに重合し、そのオリゴマーの気相への脱離の遅速により担体上ニッケルの物理的活性劣化の度合が異なるという考え方である。この脱離の速度は、オリゴマーの拡散係数がシクロヘキセンのそれよりかなり小さいことが予想されることから、シクロヘキセンの物質移動が無視出来る領域においても、問題となる可能性がある。

しかし、現時点においては、その確証を得るには至っていないので、以後は線速度 0.068 m/s の条件下における速度論を議論する。

## 2. 2 反応速度の分圧依存性

水素分圧及び反応温度一定の条件下で、シクロヘキセン分圧を変化させた場合の反応速度を図 6 に示す。反応パターンは細部を除けば類似しており、シクロヘキセン分圧に対し正の依存性を持っている。図 6 のパターンから 50 分後の反応速度を選び、シクロヘキセン分圧に対してプロットしたのが図 7 である。この図よ

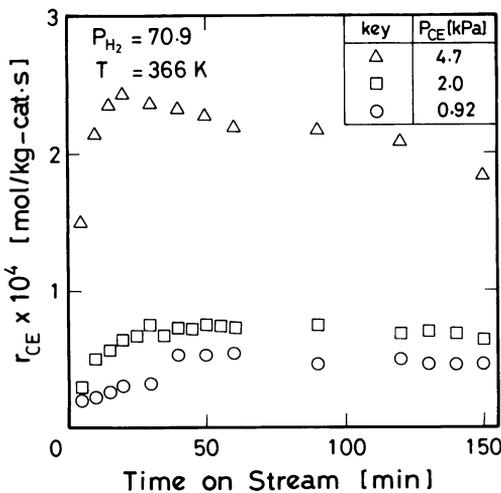


Fig. 6 Effect of partial pressure of cyclohexene on reaction rate ( I )

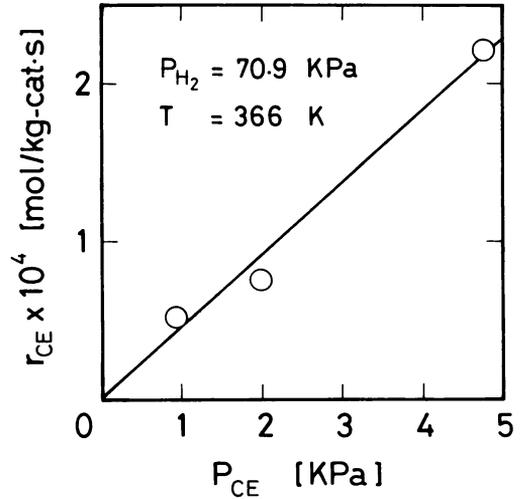


Fig. 7 Effect of partial pressure of cyclohexene on reaction rate ( II )

り、50分後の反応速度はシクロヘキセンに対してほぼ一次と見なせる。

シクロヘキセン分圧及び反応温度一定の条件下で水素分圧を変化させて行なった反応実験結果を図 8 に示す。この場合も、反応パターンは水素分圧に依らず同様である一方、その絶対値は水素分圧に対し正の依存性を示している。図 9 は、50 分後の反応速度と水素分圧との関係である。反応速度は水素分圧に対し、特異な依存性を持つ。

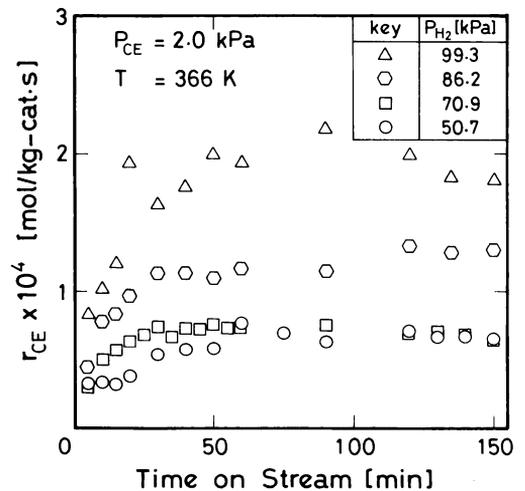


Fig. 8 Effect of partial pressure of hydrogen on reaction rate ( I )

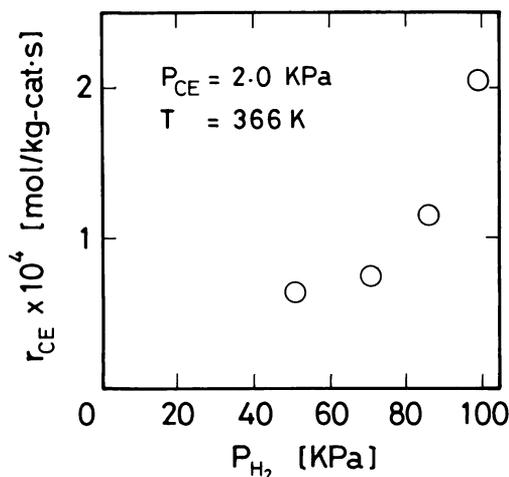


Fig. 9 Effect of partial pressure of hydrogen on reaction rate (II)

### 2. 3 反応速度の温度依存性

シクロヘキセン及び水素分圧一定の条件下で、反応温度を変化させて行なった結果を図10に示す。反応温度が高くなるほど反応速度の減少が始まる時期が早く、その減少率も大きいことがわかる。図11に示した50分後の反応速度によるアレニウスプロットより、この反応の見かけの活性化エネルギーとして 93kJ/mol と

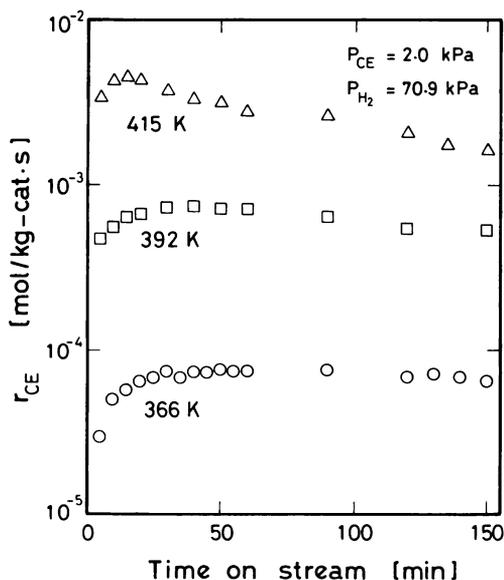


Fig. 10 Effect of temperature on reaction rate

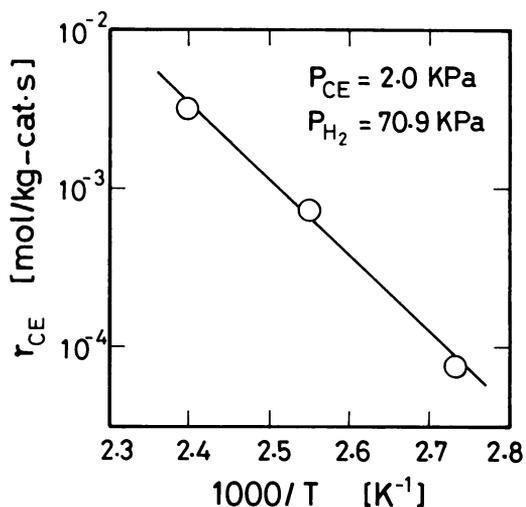


Fig. 11 Arrhenius plot for reaction rate

いう値が得られた。この値は、モノオレフィン水素化の活性化エネルギーとして特に異常なものではなく、2. 1 で述べたように、本条件下では反応が主たる速度過程であることを支持している。

### 結 言

含浸法により調製したアルミナ担持ニッケル触媒を使用したシクロヘキセン気相水素化の速度論を検討し、以下の結果を得た。

シクロヘキセンのシクロヘキサンへの気相水素化速度は、反応ガス線速度に比例して増加する。その原因は、2. 1 において述べたように、気固間物質移動以外のものであり、今後、更に検討を加える必要がある。上記比例領域内にあつて、三種の相関式により気固物質移動が無視出来ると結論づけられた反応ガス線速度 0.068 m/s なる条件下における速度論に関し、以下の結果を得た。

- (1) 反応速度は、シクロヘキセン分圧に対し一次、水素分圧に対して正の特異な依存性を示す。
- (2) 見かけの活性化エネルギーは、93kJ/mol である。

### Nomenclature

- $a_m$  = external area of catalyst per unit mass [m<sup>2</sup>/kg]  
 $D_{CE}$  = diffusivity of cyclohexene [m<sup>2</sup>/s]  
 $d_p$  = diameter of catalyst particle [m]  
 $F_{CE}$  = feed rate of cyclohexene to reactor [mol/s]

$G_M$	=superfacial molar velocity of feed gas [mol/m <sup>2</sup> ·s]	$Sc$	=Schmidt number [—]
$G$	=superfacial mass velocity of feed gas [kg/m <sup>2</sup> ·s]	$T$	=reaction temperature [K]
$J_D$	=mass transfer factor [—]	$V$	=velocity of gas [m/s]
$k_g$	=mass transfer coefficient of cyclohexene [mol/Pa·m <sup>2</sup> ·s]	$W$	=mass of catalyst [kg]
$P$	=total pressure of feed gas [kPa]	$\epsilon$	=voidage of catalyst bed [—]
$P_{CE}$	=partial pressure of cyclohexene in feed gas [kPa]	$\mu$	=average viscosity of gas [N·s/m <sup>2</sup> ]
$P_{CE,S}$	=partial pressure of cyclohexene at catalyst surface [kPa]	$\rho$	=average density of gas [kg/m <sup>3</sup> ]
$P_{H_2}$	=partial pressure of hydrogen in feed gas [kPa]	<b>Literature cited</b>	
$P_{N_2}$	=partial pressure of nitrogen in feed gas [kPa]	1)	上村, 椎原, 幡手, 碓, 鹿児島大学工学部研究報告 (26), 113 (1984)
$R$	=gas constant [J/mol·K]	2)	服部, 向井田, 触媒, 22(2), 115 (1980)
$Re$	=Reynolds number [—]	3)	Perkins, T.K. and H.F. Rase, <i>AIChE J.</i> , 4(3), 351 (1958)
$Re'$	=modified Reynolds number [—]	4)	Bar-Ilan, M. and W. Resnick, <i>Ind. Eng. Chem.</i> , 49(2), 313 (1957)
$r_{CE}$	=reaction rate of cyclohexene [mol/kg·s]	5)	Yoshida, F., D. Ramaswami and O. A. Hougen, <i>AIChE J.</i> , 8(1), 5 (1962)
		6)	Wakao, N. and S. Tanisho, <i>Chem. Eng. Sci.</i> , 29, 1991 (1974)