

t-ブチルベンゼン分解反応におけるシリカアルミナ触媒の活性劣化

著者	高橋 武重, 坂脇 弘二
雑誌名	石油学会誌=Journal of the Japan Petroleum Institute
巻	26
号	5
ページ	390-395
別言語のタイトル	Deactivation of Silica Alumina Catalyst in Decomposition of t-Butylbenzene
URL	http://hdl.handle.net/10232/00000419

t-ブチルベンゼン分解反応におけるシリカアルミナ触媒の活性劣化

高橋 武重*, 坂脇 弘二*

シリカアルミナ触媒を用いて t-ブチルベンゼンの分解反応を行い、活性劣化速度および反応終了後採取した使用済触媒の比表面積および細孔分布を測定した。その結果、比表面積、細孔分布は反応開始後 1 時間以内に大きく変化し、その後ほぼ一定となることがわかった。さらに、使用済触媒の気相ピリジン吸着量の吸着温度依存性を調べ、以下の点を明らかにした。すなわち、吸着量の温度係数は反応時間と共に大きくなり、コーク沈着量に対してほぼ直線的に増大する。これらの結果から本反応に対する触媒の活性劣化は、触媒の物理的・化学的変化によらず、酸性点、特に大きな酸強度を有する酸点がコークにより被覆されることに起因することがわかった。

1. 緒言

シリカアルミナ触媒を使用して、炭化水素の分解、異性化または不均化反応を行うと、コークと呼ばれる炭素または炭素含量の大なる炭化水素が触媒表面上に沈積し、触媒活性が失われて行くことが知られている。この活性劣化を反応時間¹⁾ またはコーク沈積量²⁾ の関数として表した速度式が多くの炭化水素分解について提出されている。

一方、触媒活性におよぼす固体酸の酸性度、酸強度分布および酸の性質の影響は、気相または液相における塩基性化合物の吸着量測定、接触反応に対する塩基性物質の阻害効果測定および塩基性物質を吸着した固体酸の分光学的測定によって検討されている³⁾。

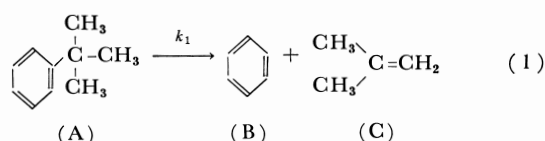
固体酸触媒の活性劣化に伴う触媒物性の変化に対して、Butt³⁾および Gates⁴⁾らにより優れた総説が発表され、さらにコーク沈着による触媒の細孔構造の変化をモデル化し、活性劣化との関係を表式化する試みがなされている^{6), 7)}。また、大竹らは著者らと同一のシリカアルミナ触媒を用いてイソペンテンの不均化反応を行い、活性劣化が反応に伴う Brønsted 酸点の減少に起因することを報告している⁸⁾。

これらの広範囲にわたる研究にもかかわらず、活性劣化に伴う触媒表面の物理的性状の変化および固体酸の酸強度の変化に対する知見は十分であるとは言い難い。

本研究では、反応経路が簡単で、比較的反応性が高く、また触媒の活性劣化速度が大きな t-ブチルベンゼンの分解反応を水素および窒素希釈下で行い、触媒の活性劣化速度を測定した。また、各種反応時間で取り出した使用済触媒のコーク沈着量、比表面積、細孔分布および気相ピリジン吸着量の温度依存性を測定し、活性劣化に伴う触媒の物理的・化学的変化を実験的に明らかにする目的で研究を行った。

2. 理論

シリカアルミナ触媒による t-ブチルベンゼンの分解反応は Eq. (1) で表せる。



この分解反応が t-ブチルベンゼン濃度に関して 1 次であると仮定し、反応が固定層流通式反応器内で行われると、t-ブチルベンゼン分解の設計方程式は Eq. (2) の様に表すことができる。

$$\frac{W}{v} = \frac{1}{k_1 C_{A0}} \left\{ -\varepsilon_A x_A + (1 + \varepsilon_A) \ln \frac{1}{1 - x_A} \right\} \quad (2)$$

ここで、 W は触媒の重量、 v は反応温度におけるガスの体積流量 [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]、 k_1 は反応開始後の任意の時期における速度定数 [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$]、 C_{A0} は A の初濃度 [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]、 x_A は A の反応率 [-]、 ε_A は δ_A と y_{A0} の積で表される反応による体積の増加率 [-]、 δ_A は A 1 mol 基準の反応に伴うモル数の増加量 [-]、そして y_{A0} は A の初期モル分率である。

触媒活性が反応時間と共に減少するので、 k_1 は劣化の影響を受けない時の速度定数 k_0 と Eq. (3) のように関係づけられるとした。

$$k_1 = k_0 e^{-\alpha t} \quad (3)$$

ここで、 t は反応時間であり、 α は活性劣化因子である。

3. 実験装置および実験方法

3.1 t-ブチルベンゼン分解反応

本研究に使用した固定層触媒反応装置は既報のものと同じである⁹⁾。中央にガラスフィルターを取り付けたパイレックス製反応器内に 40~60 メッシュに破碎した後、常法により処理したシリカアルミナ触媒を所定量保持し、希釈ガス（水素または窒素）気流中で 723 K、1 時間乾燥した後、反応温度に調節した。t-ブチルベンゼンは注射筒型マイクロフィーダーから気化器に送入され、12% になるよう希釈ガスと混合された後、触媒層内に供給された。生成ガスを所定反応時間間隔で冷却した n-ヘキサン中に捕集し、ガスクロマトグラフで分析した。反応終了後、窒素気流中で 323 K 以下に冷却した触媒を取り出し、以下の実験の試料とした。なお、本研究に使用した t-ブチルベンゼンは田代らの方法で合成し¹⁰⁾、減圧蒸留で精製した。

昭和 57 年 12 月 25 日受理

* 鹿児島大学工学部化学工学科 (890 鹿児島市郡元 1-21-40)

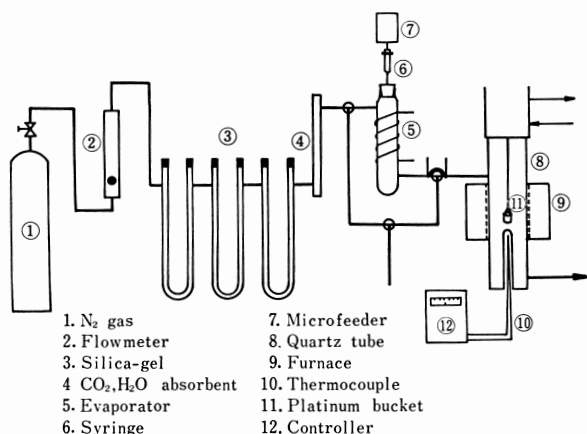


Fig. 1 Experimental Apparatus for Pyridine Adsorption Measurement

3.2 触媒の比表面積および細孔分布測定

使用済触媒約 0.5 g を表面積測定装置 (柴田科学器機製 P-700 型) 付属のフラスコに入れ, 473 K で約 2 時間減圧下で乾燥した後, 触媒量を精ひょうした。常法にしたがい, 相対圧 0.05~1.0 の範囲における窒素平衡吸着量より吸着等温線を求めた。比表面積は相対圧 0.05~0.35 の範囲における BET 無限大式より, また細孔分布は Cranston-Inkley 法より算出した¹¹⁾。細孔分布と同時に得られる比表面積が BET 式で得られた値と $\pm 5\%$ 以内で一致した結果を採用した。使用済触媒に沈着したコーク量の測定方法は既報と同一である¹²⁾。

3.3 気相ピリジン吸着量測定

本研究に使用したピリジン吸着量測定装置の概要を Fig. 1 に示す。装置は熱天びんにピリジン供給のための付属品を取り付けたものである。触媒約 1 g を底面が 80 メッシュの金網で作製された白金バスケット内に精ひょうして石英管内に吊し, 窒素気流中 773 K で恒量になるまで乾燥した。触媒温度を 523 K に調節した後, 注射筒型マイクロフィーダーよりピリジンを気化器内に滴下し, 窒素で 5% に希釈して石英管内に導入した。吸着量が一定になったのを確認してピリジンの供給を止め, 窒素気流中で再び恒量になるのを待ち, この時の値を 473 K におけるピリジン吸着量とした。同様にして 723 K まで 50 K 間隔でピリジン吸着量を測定した。なお, 本研究に使用した熱天びんの感度は 0.1 mg である。

4. 実験結果および考察

4.1 *t*-ブチルベンゼン分解結果

水素および窒素希釈下で反応温度 573~623 K, 接触時間 (W/v) 18~180 kg·s·mol⁻¹ の条件下で反応を行い, 所定の反応時間における *t*-ブチルベンゼンの反応率 (x_A) を測定した。その結果の一例を Fig. 2 に示す。反応率は触媒が劣化して行くため, 反応時間と共に徐々に減少した。そこで, 各プロセス時間における $\{-\epsilon_A x_A - (1 + \epsilon_A) \ln(1 - x_A)\}$ と W/v をプロットすると, Fig. 3 に示すようにいずれもよい直線が得られ, これらのこう配より各プロセス時間における速度定数を算出した。Fig. 3 より求めた k_1 を Eq. (3) にしたがってプロセス時間に対して片対数グラフにプロットすると, Fig. 4 に示すように直線

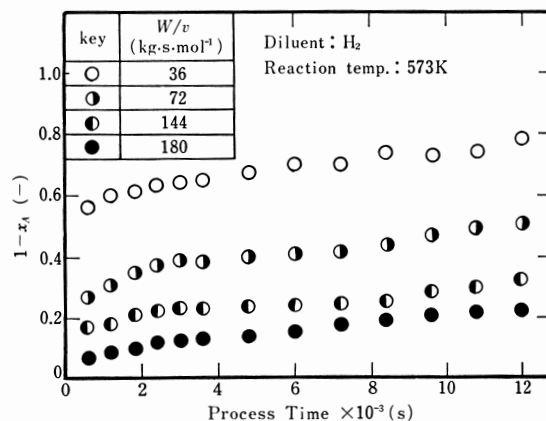


Fig. 2 Relationship between $1 - x_A$ and Process Time at 573 K

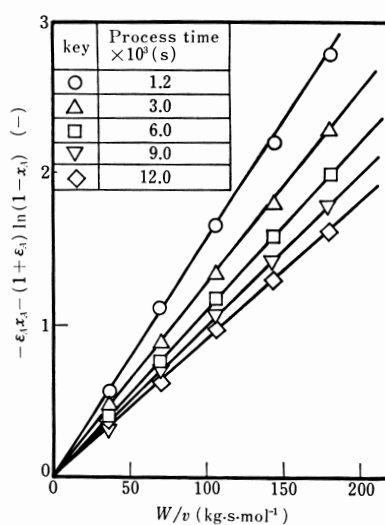


Fig. 3 $-\epsilon_A x_A - (1 + \epsilon_A) \ln(1 - x_A)$ vs. W/v

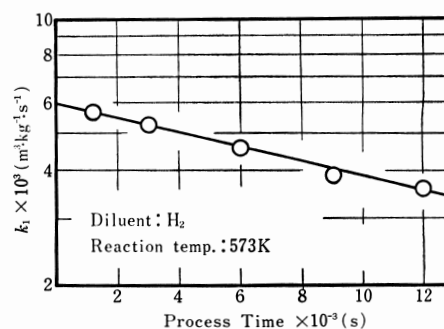


Fig. 4 Effect of Process Time on Reaction Constant

となり, 切片およびこう配からそれぞれ k_0 および α を求めた。なお, 本実験において, 速度定数とプロセス時間を両対数グラフにプロットしても Fig. 4 と同様に直線となるが, 文献値と比較が容易な Eq. (3) を用いて触媒の活性劣化を表した。

他の実験条件で得られた k_0 と α の値をまとめて Table 1 に示す。希釈ガスを窒素から水素へ変えると k_0 の値は約 2 倍になるが, α はほぼ同一となった。また, α はほとんど反応温度に依存しないことがわかった。一般に, シリカアルミナ触媒

Table 1 α , k_0 and Activation Energy in the Decomposition of *t*-Butylbenzene

Diluent	Reaction Temp. (K)	$\alpha \times 10^5$ (s ⁻¹)	$k_0 \times 10^3$ (m ³ ·kg ⁻¹ ·s ⁻¹)	Activation Energy (kJ·mol ⁻¹)
N ₂	573	3.33	2.96	63.4
	598	3.65	4.82	
	623	3.98	8.34	
H ₂	573	3.78	6.00	47.3
	598	3.85	9.07	
	623	4.12	13.3	

による炭化水素の分解反応において、炭化水素の反応性の増大と共にコーク沈着速度も大きくなることが知られている⁹⁾。本実験において、希釈ガスを水素にした時、 k_0 は2倍になるが、 α は変化しなかったことから、水素は触媒上の酸点を活性化し、反応速度を増加するが、活性劣化速度を減少させるように作用していないことが推測される。

本研究で得られた α の値は、温度が 200 K 低いにもかかわらず、同一触媒による *p*-キシレン異性化反応の値と同程度となり⁹⁾、またイソペンタン異性化反応より得られた値の 1/30 になった¹³⁾。初期反応速度の活性化エネルギーは、Table 1 に示すように、希釈ガスにより異なった。窒素希釈下で測定された値は、文献値 60.1 kJ·mol⁻¹ とほぼ一致した¹⁴⁾。

4.2 使用済触媒のコーク沈着量、比表面積および細孔分布測定結果

反応時間 12 ks において取り出した使用済触媒の表面上に沈着したコーク量と接触時間の関係を Fig. 5 に示す。コーク沈着量は反応温度および接触時間によらず一定となったが、希釈ガスを窒素から水素に変えると約 2/3 に減少した。また、コーク沈着量と反応時間の関係を Fig. 6 に示す。コーク沈着量は、既報で行った多くの芳香族炭化水素の分解と同様に、プロセス時間に対して Eq. (4) で表すことができる¹⁵⁾。

$$C_C = At^n \quad (4)$$

ここで C_C はコーク沈着量、 t はプロセス時間、そして A 、 n は定数である。Fig. 6 から得られる n は 0.47 となり、Voorhies が提出した 0.5 に近い値を示すことがわかった¹⁵⁾。

使用済触媒を破碎すると、コークは触媒内部まで均一に沈着しており、本実験に使用した触媒粒子径では、コーク生成反応は粒子内拡散の影響を受けずに進行したと考えられる。

3.2 に記した方法により測定した使用済触媒の比表面積と反応時間の関係を Fig. 7 に示す。実験条件は、水素希釈、窒素希釈共 Fig. 6 のそれと同一である。未使用触媒の比表面積は 420 m²·g⁻¹ であるが、希釈ガスの種類によらず、反応開始後 3.6 ks で約 10% 減少し、それ以後減少は見られなかった。

この結果は、シリカアルミナ触媒を用いてエチレン分解反応を行い、使用済触媒の比表面積に対するコーク沈着量の影響を測定した Ozawa らの結果¹⁶⁾ と異なる傾向を示した。この原因は、Ozawa らの触媒が未使用状態で 211 m²/g と著者らのその 1/2 であり、比較的小さい細孔が少なかったことにあると思われる。

水素希釈下における反応で得られた使用済触媒の細孔分布の概要とプロセス時間の関係を Fig. 8 に示す。未使用触媒の細孔分布は 3~6 nm および 10 nm 付近に極大値を示すが、反応

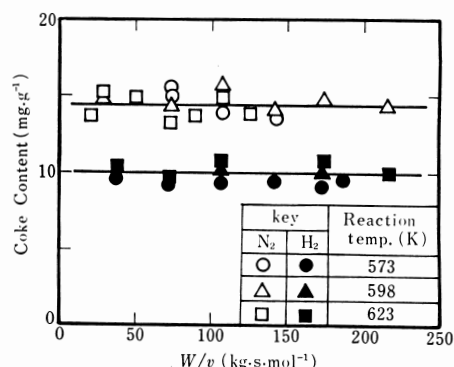


Fig. 5 Effects of Diluent and Reaction Temperature on Coke Content

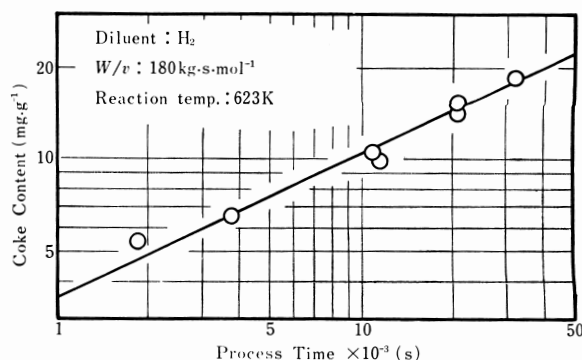


Fig. 6 Relationship between Coke Content and Process Time

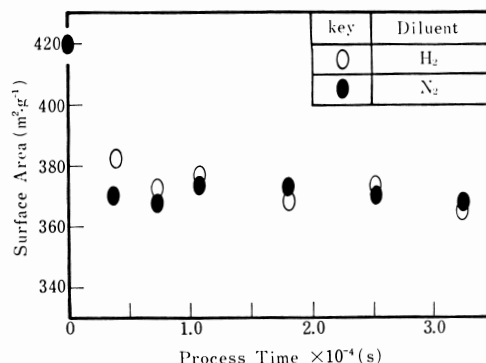


Fig. 7 Effect of Process Time on Surface Area of the Used Catalyst

の開始と共に 3 nm 以下の小さな細孔が消失し、5~10 nm の径を有する細孔が増加したが、Fig. 7 に示した比表面積と同様に反応時間による影響はほとんど観測されなかった。Fig. 8 の細孔分布より計算された平均細孔径を窒素希釈下での実験結果と合わせて Table 2 に示す。使用済触媒の平均細孔径は、未使用触媒の値に比較して 5~10% 大きくなるが、反応時間および希釈ガスの種類にほとんど依存しないことがわかった。

反応の開始と共に、触媒表面上に沈着したコークは 3 nm 以下の比較的小さい径を有する細孔を閉塞し、比表面積を 20~30 m²·g⁻¹ 程度減少させるが、それ以後はコーク沈着量の増加にもかかわらず、比表面積の漸進的減少や細孔分布の著しい変化は認められなかった。すなわち、活性劣化に伴う触媒の物理的形狀変化は小さいことが予測される。

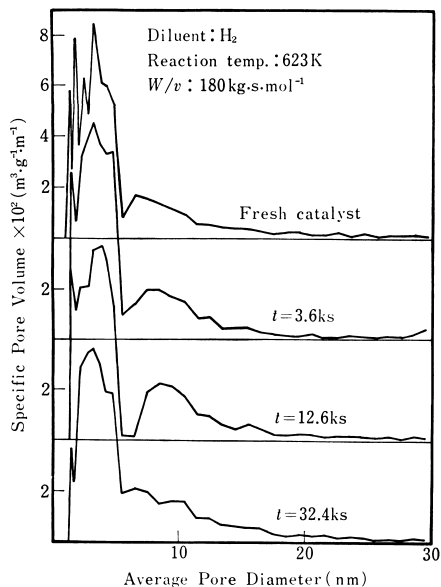


Fig. 8 Effect of Process Time on Micropore Distribution

Table 2 Effect of Process Time on Mean Pore Radius

Diluent	Reaction Temp. (K)	Process Time $\times 10^{-3}$ (s)	Mean Pore Radius (nm)
H ₂	623	1.8	1.89
		3.6	1.96
		12.6	1.88
		21.6	1.94
		32.4	2.01
		Fresh Catalyst	1.76
N ₂	623	3.6	1.93
		7.2	1.95
		10.8	1.89
		18.0	1.92
		25.2	1.99
		32.4	2.02

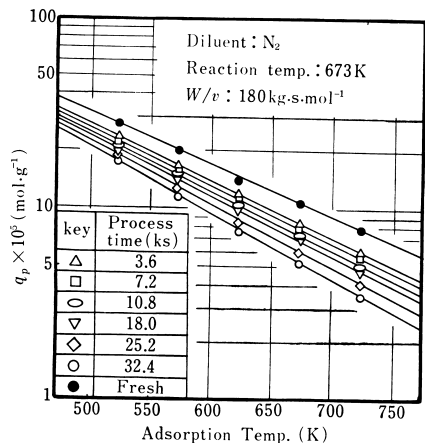


Fig. 9 Effect of Process Time on Chemisorbed Pyridine Quantity

4.3 気相ピリジン吸着実験結果

塩基性気体として *n*-ブチルベンゼンの分子径に最も近い *n*-ブチルアミンの使用を試みたが、触媒表面上で *n*-ブチルアミンが分解しコークを生成したため、本触媒に対して最も安定なピリジンを使用した。未使用および使用済触媒のピリジン吸着

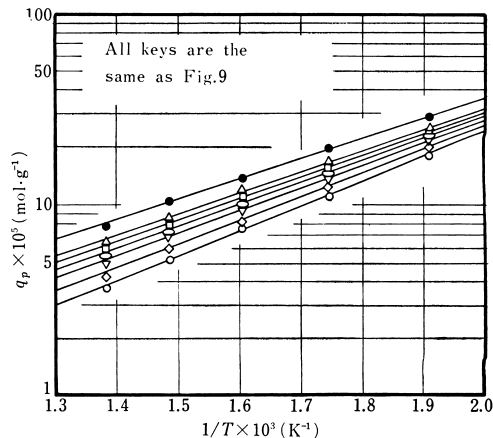


Fig. 10 q_p vs. $1/T$

Table 3 Effect of Process Time on Q

Process Time $\times 10^{-3}$ (s)	Reaction Temp. (K)		
	573	598	623
	$Q \times 10^{-4}$ (J.mol ⁻¹)		
0	1.94	1.94	1.94
3.6	1.96	2.01	2.10
7.2	1.99	2.10	2.11
10.8	2.06	2.10	2.18
18.0	2.17	2.14	2.22
25.2	2.25	2.23	2.33
32.8	2.37	2.39	2.51

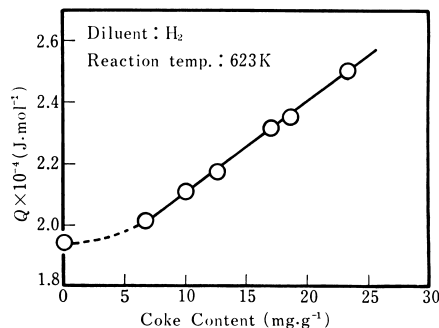


Fig. 11 Relationship between Q and Coke Content

量と吸着温度を片対数グラフにプロットすると、Fig. 9 に示すようにすべての反応時間における触媒に対して良好な直線関係が得られた。ピリジン吸着量は反応時間と共に減少するが、未使用触媒と反応後 1 時間の吸着量の差が最も大きいことがわかった。ピリジン吸着量を吸着温度の逆数に対して片対数グラフにプロットすると、Fig. 10 に示すように直線となり、ピリジン吸着量と吸着温度の関係は Eq. (5) で表される。

$$q_p = q_{p0} \exp(Q/RT) \tag{5}$$

ここで、 q_p は吸着量、 q_{p0} および Q は定数、そして R はガス定数である。定数 Q はシリカアルミナ触媒の酸強度分布を表す一つの指標と考えられる。すなわち、使用済触媒の Q が未使用触媒のそれと同一ならば、酸強度分布は変化なく、酸性度のみが減少したことを意味する。しかしながら、実測された Q の値は、Table 3 に示すように、反応時間と共に徐々に増大する傾向を示した。また、Fig. 11 に示すように、反応の初

期を除いて、 Q はコーク沈着量と共に直線的に増加することがわかった。これは、コーク沈着量と共に高温におけるピリジン吸着量が減少した結果である。高温においてなおピリジンを吸着している酸点が大きな酸強度を有していると考えれば、反応時間と共に大きな酸強度を持つ酸点が、優先的に劣化したことを示唆している。

このように、触媒表面へのコーク沈着は、触媒の酸性度ばかりでなく、酸強度分布に対しても大きな影響を与え、同一触媒による p -キシレン異性化反応に見られる触媒の選択的な活性低下の原因となると思われる。

5. 結 言

シリカアルミナ触媒を用いて、 t -ブチルベンゼンの分解反応を行い、活性劣化におよぼす反応温度、希釈ガスの種類の影響について検討すると共に使用済触媒のコーク沈着量、比表面積およびピリジン吸着量の温度依存性について検討した結果、次のことがわかった。

- (1) 触媒活性は反応時間と共に指数関数的に劣化するが、劣化因子に対する反応温度および希釈ガスの影響は観察されなかった。また、初期反応速度定数から得られた活性化エネルギーは窒素希釈下で 63.4、水素希釈下で 47.3 kJ·mol⁻¹ となった。
- (2) コーク沈着量は反応時間と共に Voorhies の提案した Eq. (5) にしたがって増加した。反応時間一定の条件下では、コーク沈着量は希釈ガスの種類のみ依存した。
- (3) 比表面積は、反応開始後 1 時間で約 10% 減少するが、その後ほぼ一定となった。一方、細孔分布は反応開始と共に 3 nm 以下の比較的小きな径を有する細孔が消失したが、その後、大きな変化は観測されなかった。
- (4) 使用済触媒のピリジン吸着量は、吸着温度と共に指数関数的に減少する。Eq. (5) より求めた吸着量の温度依存性因子 (Q) は反応時間と共に増大し、触媒上に沈着したコーク量に対して、反応初期を除いて直線的に増大した。
- (5) 以上の結果から、触媒表面へのコーク沈着は、触媒の物理的形狀に大きな変化を与えるものでなく、触媒の酸性度および酸強度分布を減少あるいは変化することにより、活性低下の原因となることが推測される。特に、酸強度の

大なる酸性点が活性劣化と共に優先的に減少して行くことが、同触媒による複合反応の活性を選択的に低下させることに寄与していると思われる。

最後に、本研究に使用した触媒の提供をいただいた日揮化学(株)および実験に御協力いただいた中村郁雄・川田敏雄氏に対し、深く感謝の意を表す。

References

- 1) Hano, T., Nakashio, F., *Kagaku Kogaku*, **36**, 1230 (1972).
- 2) Kunugita, E., Suga, K., Otake, T., *J. Chem. Eng. Japan*, **2**, 75 (1969).
- 3) Bischoff, K. B., ed. "Chemical Reaction Engineering" (Adv. in Chem. Series 109) p. 259 (Chapt. 7), (1972), ACS.
- 4) Gates, B. C., Katzer, J. R., Schuit, G. C. A., "Chemistry of Catalytic Processes" p. 1 (Chapt. 1), (1979), McGraw Hill.
- 5) Prater, C. D., Lago, R. M., "Adv. Catalysis" vol. 8, p. 293, Academic Press Inc.
- 6) Androutopoulos, G. P., Mann, R., *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 673 (1978).
- 7) Prashe, B. D., Gabriel, G. A., Huama, Y., *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, **17**, 3 (1978).
- 8) Kimura, S., Komisuna, A., Tone, S., Otake, T., *J. Chem. Eng. Japan*, **14**, 49 (1981).
- 9) Takahashi, T., Kodama, T., Watanabe, K., *J. Japan Petrol. Inst.*, **20**, 491 (1977).
- 10) Tashiro, M., Fukuta, G., Yamato, T., *Org. Prep. Proced. Int.*, **8**, 263 (1976).
- 11) Shokubai-Gakkai (触媒学会編) ed. "Shokubai-Kiso-Sokutei-Ho" (「触媒基礎測定法」), p. 50, Chijin Shokan (地人書館).
- 12) Takahashi, T., Watanabe, K., *J. Japan Petrol. Inst.*, **21**, 85 (1978).
- 13) Noda, H., Tone, S., Otake, T., *J. Chem. Eng. Japan*, **7**, 110 (1974).
- 14) Mochida, I., Yoneda, Y., *Shokubai Gakkai Shi*, **6**, 280 (1964).
- 15) Voorhies, A., *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 318 (1945).
- 16) Ozawa, Y., Bischoff, K. B., *Ind. Eng. Chem., Process Design Develop.*, **7**, 67 (1968).

Summary

Deactivation of Silica Alumina Catalyst in Decomposition of *t*-Butylbenzene

Takeshige TAKAHASHI* and Koji SAKAWAKI*

The vapor phase de-*t*-butylation of *t*-butylbenzene has been carried out over a commercially obtained silica-alumina catalyst in a fixed-bed reactor under the following conditions: reaction temperature, 573–623 K; contact time (W/v), 18–180 kg·s·mol⁻¹; diluent, H₂ or N₂; and feedstock/diluent ratio, 12/88. Variation in surface area, micropore distribution, acidity, and acid strength distribution of the catalyst with process time were also measured to obtain information about catalyst deactivation.

The relationship between rate constants in de-*t*-butylation and process time (Fig. 4) is represented by Eq. (3), and the values of k_0 and α are summarized in Table 1, where k_0 is a rate constant at zero coke deposit and α is the deactivation coefficient. The value of k_0 obtained under H₂ dilution is twice that obtained under N₂ dilution, but α under H₂ dilution is almost the same as that under N₂ dilution.

The coke content deposited on the used catalyst at process time 12 ks was measured with a thermogravimetric balance. Effects of W/v , reaction temperature, and kinds of diluents on coke content are shown in Fig. 5. The content does not depend upon W/v and reaction temperature, but it is dependent upon diluents; under H₂ dilution, it decreases to about two thirds of that under N₂ dilution. A typical linear plot of coke content against process time on a log-log scale is shown in Fig. 6. The content can be represented by process time Eq. (4). The slope of the line in Fig. 6 becomes about 0.5 as suggested by Voorhies.¹⁵⁾

* Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kagoshima University (1-21-40, Korimoto, Kagoshima 890)

The nitrogen adsorption isotherm of the catalyst was measured, and the surface area and micropore distribution, were determined by the BET and Cranston-Inkley methods, respectively. The relationship between surface area and process time is shown in Fig. 7. It decreased about 10% within the process time of 1 ks, but after that no significant decrease was observed. The micropore distribution curves shown in Fig. 8 changed only in the early periods of the reaction due to blockage of the fine micropores less than 3 nm by coke deposition on the catalyst.

Fig. 9 shows a typical linear relationship between adsorption temperature and the amount of pyridine chemisorbed by the catalyst. The amount of chemisorbed pyridine decreased with increasing process time.

Fig. 10 gives the relationship that can be represented by Eq. (5), between chemisorbed pyridine and adsorption temperature. In Eq. (5), Q calculated from the slopes of the lines in Fig. 10 means the temperature dependency factor of the amount of chemisorbed pyridine. Since Q represents the acid strength distribution of the catalyst, the fact that the same Q can be used for used catalyst as well as for fresh one implies that catalyst deactivation occurs uniformly throughout the whole range of acid strength. However, it is found that values of Q of used catalysts tend to increase with the process time as shown in Table 3. It means that sites of stronger acid strengths rather than those of weaker acid strengths are attacked by the coke. This consideration is supported by the linear relationship found between Q and coke content in the used catalyst as shown in Fig. 11.

Keywords

Acidity, Catalytic cracking, Deactivation, Micropore distribution, Silica alumina, Surface area